



# Optimisation du traitement de l'azote et du phosphore des eaux usées domestiques adapté aux filtres plantés de roseaux

Stephane Prigent

## ► To cite this version:

Stephane Prigent. Optimisation du traitement de l'azote et du phosphore des eaux usées domestiques adapté aux filtres plantés de roseaux. Génie des procédés. Ecole des Mines de Nantes, 2012. Français. NNT : 2012EMNA0047 . tel-00809593

**HAL Id: tel-00809593**

**<https://theses.hal.science/tel-00809593>**

Submitted on 9 Apr 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Thèse de Doctorat

## Stéphane Prigent

*Mémoire présenté en vue de l'obtention  
du grade de Docteur de l'Ecole des Mines de Nantes  
Sous le label de l'Université Nantes Angers Le Mans*

**Discipline :** Génie des Procédés  
**Spécialité :** Environnement  
**Laboratoire :** GEPEA UMR CNRS 6144

Soutenue le 19 octobre 2012

École doctorale : SPIGA

These 2012EMNA0047

## Optimisation du traitement de l'azote et du phosphore des eaux usées domestiques adapté aux filtres plantés de roseaux

### JURY

Rapporteurs :

**M. Yves COMEAU**, Professeur, Ecole Polytechnique de Montréal  
**M. Gérard MERLIN**, Professeur, Polytech' Annecy-Chambéry

Membres du jury :

**Mme Laurence LECOQ**, Professeur, Ecole des Mines de Nantes  
**M. Jacques LESAVRE**, Docteur, Direction collectivités et industries, Agence de l'Eau Seine-Normandie  
**M. Pascal MOLLE**, Docteur, IRSTEA

Directeur de Thèse :

**M. Yves ANDRES**, Professeur, Ecole des Mines de Nantes

Co-directeur de Thèse :

**M. Florent CHAZARENC**, Maître-assistant, Ecole des Mines de Nantes  
**Mme Joëlle PAING**, Docteur, Jean VOISIN SAS



# Thèse de Doctorat

**Stéphane Prigent**

*Mémoire présenté en vue de l'obtention  
du grade de Docteur de l'Ecole des Mines de Nantes  
Sous le label de l'Université Nantes Angers Le Mans*

**Discipline :** Génie des Procédés  
**Spécialité :** Environnement  
**Laboratoire :** GEPEA UMR CNRS 6144

Soutenue le 19 octobre 2012

École doctorale : SPIGA

Thèse 2012EMNA0047

## **Optimisation du traitement de l'azote et du phosphore des eaux usées domestiques adapté aux filtres plantés de roseaux**

### **JURY**

|                         |  |
|-------------------------|--|
| Rapporteurs :           | <b>M. Yves COMEAU</b> , Professeur, Ecole Polytechnique de Montréal<br><b>M. Gérard MERLIN</b> , Professeur, Polytech' Annecy-Chambéry   |
| Membres du jury :       | <b>Mme Laurence LECOQ</b> , Professeur, Ecole des Mines de Nantes<br><b>M. Jacques LESAVRE</b> , Docteur, Direction collectivités et industries, Agence de l'Eau Seine-Normandie<br><b>M. Pascal MOLLE</b> , Docteur, IRSTEA |
| Directeur de Thèse :    | <b>M. Yves ANDRES</b> , Professeur, Ecole des Mines de Nantes  |
| Co-directeur de Thèse : | <b>M. Florent CHAZARENC</b> , Maître-assistant, Ecole des Mines de Nantes<br><b>Mme Joëlle PAING</b> , Docteur, Jean VOISIN SAS  |



# REMERCIEMENTS

Les travaux de cette thèse ont été répartis entre l'Ecole des Mines de Nantes et l'entreprise Jean VOISIN SAS. Je remercie tout particulièrement **M. Jean VOISIN**, ancien Président Directeur Général de l'entreprise pour m'avoir accueilli au sein de son établissement et **M. Pierre Mille**, Président Directeur Général, pour son accueil.

*Je remercie...*

**Professeur Yves ANDRES**, Ecole des Mines de Nantes, directeur de cette thèse, pour le suivi scientifique et les conseils pertinents apportés à ce travail.

**Florent CHAZARENC**, Maître assistant à l'Ecole des Mines de Nantes et encadrant de cette thèse, pour son soutien scientifique, la confiance qu'il m'a témoignée et l'opportunité de connaître la grande famille des « wetlanders » à travers les conférences internationales.

**Joëlle PAING**, Docteur en Génie de l'Environnement à l'entreprise Jean VOISIN SAS et encadrant de cette thèse, pour m'avoir apporté des conseils durant ces trois années, permis de participer aux événements nationaux dans le domaine des filtres plantés de roseaux, de pouvoir contribuer à de nouveaux projets de recherche/d'étude industriels.

**Professeur Yves COMEAU**, Ecole Polytechnique de Montréal (CANADA), et **Professeur Gérard MERLIN**, Polytech' Annecy-Chambéry, pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

De plus, je souhaite remercier **Jacques LESAVRE**, Direction collectivités et industries de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie et **Pascal MOLLE**, Docteur en Génie de l'environnement à IRSTEA, pour avoir accepté d'être membre de ce jury de thèse.

*Je remercie également ceux qui m'ont entouré au cours de ces trois années de doctorat :*

*Les collègues de l'entreprise...*

L'équipe d'ingénieurs d'étude (Fred, Marcella, Lucie, Seb) pour leur soutien et leurs questions de dernière minute, de l'administration (Jocelyne, Michelle, Annabelle (\*2), Sylvie, Marcel (pour sa bonne humeur, son sens de l'humour et son rire communicatif)), du SAV

(Charles et Bruno) pour leur aide...technique, du service électrique (Jean et André) pour leur bonne humeur !!, des conducteurs de travaux (Patrick, Alex, Alexis) et également toutes les personnes de l'atelier de pré-fabrication (Johnny, Philippe) et des équipes de terrain.

### *Les collègues de l'Ecole des Mines de Nantes*

Les techniciens, Yvan, Thomas, Eric, Jérôme, Patrick, pour leur disponibilité et leur aide technique.

Les secrétaires administratives, Dominique et Marie-Laure, pour leur gentillesse et leur travail efficace.

Les doctorants, post-doctorants et stagiaires Ernesto, Olivier, Guillaume, Shivaji, Cristian, Audrey, Vanessa, Séverine, Luisa, Mario, Carolina, Younes, Laura, Hernan et bien d'autres pour les soirées animées sur Nantes, les bons moments passés et le train-train quotidien du labo en leur compagnie.

Je tiens à remercier particulièrement Gwen, ingénieur de recherche, et Claire, Matthieu, Dorian, Romain, stagiaires, qui ont apporté leur contribution aux travaux réalisés au cours de la thèse.

### *La famille*

Mes parents pour leur soutien et leur encouragement depuis toujours.

# RESUME ET MOTS-CLES

Le rejet des nutriments (phosphates et nitrates) issues des eaux usées domestiques entraînent la dégradation des écosystèmes (74 % du territoire français concerné en 2006). Compte tenu de la situation, l'Etat français a promulgué la Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques le 30 décembre 2006 qui vise à atteindre le « bon état écologique des eaux et des milieux aquatiques » d'ici 2015. Cette notion bien que difficilement intégrable a généré des normes plus strictes pour les stations d'épuration en termes de rejet de nutriments vers le milieu récepteur (jusque 15 mg  $N_{TOT}.L^{-1}$  et 2 mg  $P_{TOT}.L^{-1}$ ).

Depuis la fin des années 1990, la technologie des filtres plantés de roseaux (FPR) est de plus en plus employée (> 2500 unités en 2012) pour le traitement des eaux usées domestiques des petites collectivités inférieures à 2000 Equivalent-Habitants. Cependant, des limites de traitement existent sur les concentrations résiduelles en azote (rejet de 70-80 mg  $N_{TOT}.L^{-1}$ ) et en phosphore (rejet > 10 mg  $P_{TOT}.L^{-1}$ ), en vue de répondre à la réglementation future.

Ce travail a eu pour objectif de mettre en œuvre des améliorations telles que la recirculation sur un étage de traitement pour le traitement de l'azote d'une part et l'emploi de matériaux réactifs pour piéger le phosphore d'autre part.

La démarche scientifique expérimentale déployée a consisté à suivre des pilotes sur site réel et en laboratoire pendant 2 années. Le suivi des performances épuratoires et hydrauliques a été réalisé au cours du temps.

Pour l'azote, 2 FPR (2,5 m<sup>2</sup>) garnis de schiste expansé (Mayennite®) ont été alimentés en effluent brut. L'effet de la hauteur de saturation en eau dans la partie drainante ainsi que l'effet de la recirculation ont été étudiés. Les résultats obtenus ont montré : une couche saturée à 38 % (rapporté à la hauteur totale) et un ratio de recirculation de 100 % permettent une meilleure élimination de la matière particulaire-carbonée (répond à l'Arrêté du 22 juin 2007) et de l'azote (< 20 mg  $NTK.L^{-1}$  ; < 45 mg  $N_{TOT}.L^{-1}$ ).

Deux laitiers de four à arc électrique ont été sélectionnés pour le traitement du phosphore. Ceux-ci ont été mis en œuvre dans 5 colonnes (6 L) en laboratoire alimentées en effluent synthétique en phosphore puis secondaire et dans 4 filtres réactifs pilote (0,3 m<sup>2</sup> ; 34 L) à flux horizontal sous surfacique alimentés en effluent secondaire. Il ressort de ces expériences: (i) des disparités existent entre les deux échelles en termes de performances (< 2 mg  $P.L^{-1}$  pendant 20 mois en colonne et variation saisonnière des performances en pilote) et mécanismes épuratoires (adsorption/précipitation P-Ca en colonne ; P-Ca + P-Fe en pilote), (ii) l'augmentation de la température (> 15 °C) et/ou du temps de séjour (48 h et plus) améliore la cinétique d'élimination du phosphore à échelle pilote et (iii) l'implantation d'un filtre réactif garni de laitier de four à arc électrique est limité par le degré de traitement souhaité et la distance du futur chantier (coût du transport).

**Mots-clés :** eau usée, azote, couche saturée, filtre planté de roseaux, laitier de four à arc électrique, phosphore, recirculation





# ABSTRACT AND KEYWORDS

Nutrient (phosphorus and nitrogen) discharges from wastewater lead to water quality degradation (74 % of the total French territory in 2006). According to the actual situation, the French government has adopted a Water Framework on December 30, 2006 to achieve a “good ecological status of water” in 2015. Therefore, more stringent standards on nutrients removal for raw wastewater treatment plants are expected (down to 15 mg TN.L<sup>-1</sup> and 2 mg TP.L<sup>-1</sup>). However, standards actually remain under the responsibility of departmental authorities according to the water quality of the receiving environment.

Since 1990s, Vertical Flow Constructed Wetlands (VFCWs) have been more and more popular in treating raw domestic wastewater for small collectivities of less than 2000 person equivalent (> 2500 units in 2012). However, nitrogen and phosphorus removal are limited in VFCWs (70-80 mg TN.L<sup>-1</sup>; > 10 mg TP.L<sup>-1</sup>) according to the new legislation.

The aim of this work was on the one hand to implement a recirculation of treated effluent on a VFCW for better nitrogen removal and on the other to use reactive materials to improve phosphorus removal. The experimental scientific approach consisted in monitoring both laboratory and field pilot scale systems under process conditions during 2 years. Treatment and hydraulic performances were monitored over time.

Two VFCWs (2,5 m<sup>2</sup>) filled with expanded schist (Mayennite®) were fed with raw domestic wastewater. The effect of a saturated layer and of the recirculation of treated effluent were studied. Results showed that 38 % of a saturated layer and 100 % of recirculation enabled to improve nitrogen treatment performances (< 20 mg TKN.L<sup>-1</sup>; < 45 mg TN.L<sup>-1</sup>) and to meet the French standard (Arrêté du 22 juin 2007).

Electric arc furnace slags were selected as reactive materials to improve phosphorus treatment performance of the VFCWs in laboratory and field pilot scale systems. Five laboratory-scale column experiments (6 L) were fed with a phosphorus synthetic effluent then with a secondary effluent. Four horizontal subsurface flow active filters (0,3 m<sup>2</sup>; 34 L) were fed with a secondary effluent. The main results showed: (i) differences exist between laboratory and pilot scale regarding treatment performance (< 2 mg P.L<sup>-1</sup> during 20 months in the laboratory; seasonal variations at pilot scale) and removal mechanisms (adsorption/precipitation Ca-P in laboratory; Ca-P + Fe-P at pilot scale), (ii) an increase of temperature (> 15 °C) and/or hydraulic retention time (more than 2 days) improved the kinetics of phosphorus removal at pilot scale, (iii) the active filter implementing is limited by the discharge standard required (> 3 mg P<sub>TOT</sub>.L<sup>-1</sup>) and the distance to the steel factory (transport costs).

**Keywords:** constructed wetland, electric arc furnace slag, nitrogen, phosphorus, recirculation, saturated layer, wastewater



# TABLE DES MATIERES

|   |               |
|---|---------------|
| <b>Liste des tableaux .....</b>   | <b>17</b>     |
| <b>Liste des figures .....</b>  | <b>19</b>     |
| <b>Nomenclature.....</b>  | <b>23</b>     |
| <b>Production scientifique .....</b>                                    | <b>27</b>     |
| <br><b>Introduction générale.....</b>                                   | <br><b>29</b> |
| <br><b>Chapitre I : Bibliographie .....</b>                             | <br><b>35</b> |
| 1    introduction .....   | 35            |
| 2    Assainissement collectif en France (< 2000 EH) .....               | 35            |
| 2.1    Législation.....   | 35            |
| 2.2    Procédés de traitement.....                                      | 38            |
| 2.3    Présentation générale des marais artificiels.....                | 38            |
| 2.3.1    Les filtres à flux horizontal.....                             | 38            |
| 2.3.2    Les filtres à flux vertical (FFV).....                         | 40            |
| 2.3.3    La filière française des marais artificiels.....               | 41            |
| 2.4    Conclusion.....  | 44            |
| 3    Elimination de l'azote sur la filière française.....               | 45            |
| 3.1    Devenir des matières carbonées .....                             | 45            |
| 3.1.1    Mécanismes physiques .....                                     | 46            |
| 3.1.2    Mécanismes biologiques .....                                   | 46            |
| 3.2    Devenir de l'azote .....   | 47            |
| 3.2.1    Mécanismes physiques .....                                     | 48            |
| 3.2.2    Mécanismes biologiques .....                                   | 48            |
| 3.3    Optimisation technologique.....                                  | 51            |
| 3.3.1    Etude des FFV semi-intensifs et extensifs et combinaison ..... | 52            |
| 3.4    Conclusion.....  | 56            |
| 4    Elimination du phosphore par un filtre réactif.....                | 56            |
| 4.1    Devenir du phosphore dans un FFV .....                           | 57            |
| 4.1.1    Mécanisme physique .....                                       | 58            |
| 4.1.2    Mécanismes physico-chimiques .....                             | 58            |
| 4.1.3    Mécanismes biologiques .....                                   | 59            |
| 4.2    Techniques actuelles de déphosphatation.....                     | 60            |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 4.2.1 | Utilisation des sels métalliques .....                                 | 60 |
| 4.2.2 | Matériaux réactifs.....  | 60 |
| 4.3   | Méthodes d'évaluation des matériaux .....                              | 61 |
| 4.3.1 | Batch.....   | 61 |
| 4.3.2 | Colonne .....  | 62 |
| 4.3.3 | Echelle pilote/Pleine échelle.....                                     | 62 |
| 4.4   | Matériaux réactifs.....  | 63 |
| 4.4.1 | Matériaux naturels.....  | 63 |
| 4.4.2 | Produits manufacturés .....  | 63 |
| 4.4.3 | Coproduits industriels.....  | 64 |
| 4.5   | Présentation des différents laitiers.....                              | 66 |
| 4.6   | Généralités des mécanismes réactionnels.....                           | 67 |
| 4.6.1 | Adsorption .....   | 67 |
| 4.6.2 | Adsorption spécifique du phosphate sur le laitier FAE.....             | 69 |
| 4.6.3 | Précipitation.....   | 71 |
| 4.6.4 | Précipitation du phosphate sur le laitier sidérurgique .....           | 73 |
| 4.7   | Facteurs de contrôle : échelle laboratoire et pilote .....             | 75 |
| 4.7.1 | Paramètres contrôlés.....  | 76 |
| 4.7.2 | Paramètres non contrôlés.....  | 77 |
| 4.8   | Hydrodynamique en flux saturé .....                                    | 79 |
| 4.8.1 | Hydraulique .....  | 80 |
| 4.8.2 | Traceur hydraulique et modélisation .....                              | 82 |
| 4.8.3 | Conclusion.....  | 86 |
| 4.9   | Regénération et revalorisation des laitiers saturés en phosphore ..... | 86 |
| 4.9.1 | Regénération.....  | 86 |
| 4.9.2 | Revalorisation en amendement agricole.....                             | 87 |
| 4.9.3 | Revalorisation en technique routière .....                             | 88 |
| 4.9.4 | Conclusion.....  | 90 |
| 5     | Conclusions majeures de l'étude bibliographique.....                   | 90 |

## **Chapitre II : Optimisation du traitement de l'azote sur le 1<sup>er</sup> étage d'une filière française : utilisation d'un média saturé et de recirculation.....**

|       |                             |    |
|-------|-----------------------------|----|
| 1     | Introduction .....          | 93 |
| 2     | Matériels et méthodes.....  | 95 |
| 2.1   | Filtres expérimentaux ..... | 95 |
| 2.1.1 | Site expérimental .....     | 95 |
| 2.1.2 | Structure des FFV.....      | 95 |

|  |  |            |
|--|--|------------|
| 2.1.3  | Matériaux de garnissage .....                                | 96         |
| 2.1.4  | Alimentation/Evacuation.....                                 | 97         |
| 2.1.5  | Campagne d'analyse.....                                      | 99         |
| 2.2  | Analyse des solides .....                                    | 100        |
| 2.2.1  | Matière accumulée en surface .....                           | 100        |
| 2.2.2  | Biomasse végétale .....                                      | 100        |
| 2.3  | Suivi des performances épuratoires.....                      | 100        |
| 2.3.1  | Prélèvements .....   | 101        |
| 2.3.2  | Paramètres physico-chimiques .....                           | 101        |
| 2.3.3  | Matière particulaire .....                                   | 101        |
| 2.3.4  | Matières carbonées .....                                     | 101        |
| 2.3.5  | Matières azotées .....                                       | 101        |
| 2.3.6  | Calcul des rendements épuratoires .....                      | 102        |
| 2.3.7  | Bilan massique en azote .....                                | 102        |
| 2.4  | Degré d'oxygénation .....                                    | 103        |
| 3  | Résultats .....  | 105        |
| 3.1  | Caractéristique des filtres verticaux .....                  | 105        |
| 3.2  | Conditions physico-chimiques .....                           | 105        |
| 3.3  | Performances épuratoires .....                               | 106        |
| 3.3.1  | Elimination des matières particulaires et du carbone .....   | 106        |
| 3.3.2  | Elimination de l'azote.....                                  | 108        |
| 3.3.3  | Bilan massique en azote total .....                          | 112        |
| 3.4  | Profil d'oxygénation de FFV2.....                            | 114        |
| 4  | Discussion .....   | 116        |
| 4.1  | Mécanismes d'élimination de l'azote .....                    | 116        |
| 4.2  | Influence de la couche de matière accumulée en surface ..... | 118        |
| 4.3  | Effet de la couche saturée.....                              | 118        |
| 4.4  | Effet de la recirculation .....                              | 120        |
| 4.5  | Charge en azote traitée .....                                | 122        |
| 5  | Conclusion et recommandations techniques.....                | 125        |
| <b>Chapitre III : Utilisation de matériaux réactifs pour l'élimination du phosphore.....</b> |  | <b>131</b> |
| 1  | Introduction .....   | 131        |
| 2  | Matériels et méthodes.....                                   | 133        |
| 2.1  | Caractérisation des matériaux.....                           | 133        |
| 2.1.1  | Matériaux.....   | 133        |
| 2.1.2  | Composition chimique.....                                    | 134        |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 2.1.3 | Analyse granulométrique.....                                       | 134 |
| 2.1.4 | Propriétés de structure .....                                      | 134 |
| 2.2   | Dispositifs expérimentaux .....                                    | 135 |
| 2.2.1 | Echelle laboratoire : colonne .....                                | 135 |
| 2.2.2 | Echelle pilote : filtres réactifs .....                            | 139 |
| 2.3   | Suivi des performances épuratoires.....                            | 142 |
| 2.3.1 | Prélèvements .....   | 142 |
| 2.3.2 | Analyses physico-chimiques .....                                   | 143 |
| 2.3.3 | Matières en suspension.....  | 143 |
| 2.3.4 | Phosphore .....  | 143 |
| 2.3.5 | Calcium réactif dissous (Ca <sub>RD</sub> ).....                   | 144 |
| 2.4   | Etude des performances hydrauliques .....                          | 144 |
| 2.4.1 | Détermination des temps de séjour.....                             | 144 |
| 2.5   | Modélisation des dispositifs expérimentaux.....                    | 145 |
| 2.6   | Etude cinétique de l'enlèvement du phosphore.....                  | 146 |
| 2.7   | Etude des mécanismes épuratoires de l'enlèvement du phosphore..... | 146 |
| 2.8   | Etude de revalorisation en technique routière .....                | 147 |
| 2.8.1 | Caractérisation géotechnique.....                                  | 147 |
| 2.8.2 | Essais de lixiviation .....  | 148 |
| 3     | Résultats .....  | 148 |
| 3.1   | Caractérisation physico-chimique des matériaux.....                | 148 |
| 3.1.1 | Composition chimique.....  | 148 |
| 3.1.2 | Granulométrie.....   | 149 |
| 3.1.3 | Propriétés de structure .....                                      | 149 |
| 3.2   | Echelle laboratoire.....   | 150 |
| 3.2.1 | pH.....  | 150 |
| 3.2.2 | Performances épuratoires .....                                     | 152 |
| 3.2.3 | Performances hydrauliques .....                                    | 155 |
| 3.2.4 | Cinétique d'élimination du phosphore .....                         | 160 |
| 3.2.5 | Mécanismes épuratoires .....                                       | 161 |
| 3.3   | Echelle pilote.....  | 164 |
| 3.3.1 | Paramètres physico-chimiques .....                                 | 164 |
| 3.3.2 | Performances épuratoires .....                                     | 168 |
| 3.3.3 | Performances hydrauliques du filtre F4.....                        | 173 |
| 3.3.4 | Cinétique d'élimination du phosphore .....                         | 174 |
| 3.3.5 | Mécanismes épuratoires .....                                       | 176 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 4     | Discussion .....   | 177 |
| 4.1   | Matériaux réactifs .....   | 177 |
| 4.2   | Echelle laboratoire .....  | 179 |
| 4.2.1 | Capacité d'accumulation en phosphore .....   | 179 |
| 4.2.2 | Effet de la nature de l'effluent traité .....  | 180 |
| 4.2.3 | Influence du mélange des matériaux .....   | 181 |
| 4.2.4 | Effet de l'accumulation en phosphore sur le comportement hydraulique .....   | 182 |
| 4.3   | Echelle pilote .....   | 183 |
| 4.3.1 | Influence de la température .....  | 183 |
| 4.3.2 | Performances épuratoires annuelle .....  | 184 |
| 4.3.3 | Revalorisation du laitier saturé en phosphore .....  | 185 |
| 4.4   | Confrontation de l'échelle laboratoire et de l'échelle pilote .....  | 186 |
| 4.4.1 | pH et calcium .....  | 186 |
| 4.4.2 | Mécanismes épuratoires .....   | 187 |
| 4.4.3 | Modèle hydraulique et cinétique .....  | 190 |
| 4.4.4 | Temps de séjour .....  | 191 |
| 5     | Conclusion et perspectives .....   | 192 |
|       | <b>Conclusion generale</b> .....   | 195 |
|       | <b>Références</b> .....  | 203 |
|       | <b>Annexes</b> .....   | 215 |
|       | Annexe 1: Carte des bassins versants en France métropolitaine (MEEDDM) .....   | 215 |
|       | Annexe 2 : Valeurs moyennes et gammes de variation pour les paramètres DBO <sub>5</sub> , DCO, MES, NTK, N-NH <sub>4</sub> , NGL et P <sub>TOT</sub> d'un effluent domestique brut (Mercoiret, 2010) ..... | 216 |
|       | Annexe 3 : Présentation de la fabrication des laitiers sidérurgiques en France .....   | 217 |
|       | Annexe 4: Description des méthodes d'analyses des mécanismes réactionnels .....  | 219 |
|       | Annexe 5: Valeurs limites à ne pas dépasser en lixiviation, en percolation, en contenu total (Sétra, 2011) .....   | 220 |
|       | Annexe 6: Plan général de la station de l'Encloître (pas à l'échelle) .....  | 221 |
|       | Annexe 7 : Qualité de l'eau potable du réseau nantais (DDASS Loire-Atlantique, 2008) .....   | 222 |
|       | Annexe 8 : Etude des performances épuratoires de la colonne C3 .....   | 223 |
|       | Annexe 9 : Evolution des courbes de DTS des colonnes au cours du temps. ....   | 224 |
|       | Annexe 10: Modélisation des colonnes par le modèle RCPA au cours du temps des colonnes garnies de matériaux pur .....  | 225 |
|       | Annexe 11 : Revalorisation du matériau saturé en phosphore en technique routière .....   | 226 |





# LISTE DES TABLEAUX

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 1: Concentrations de sortie et rendements épuratoires de la filière française (1 <sup>er</sup> étage, 2 <sup>nd</sup> étage, filière totale) (Molle <i>et al.</i> , 2005) .....   | 42  |
| Tableau 2 : Constituants et répartition de la matière carbonée exprimés en % DCO d'une eau résiduaire urbaine (Levine <i>et al.</i> , 1991) .....   | 46  |
| Tableau 3 : Mécanismes biologiques de dégradation de l'azote associés au FFV (Vymazal, 2007) ....   | 49  |
| Tableau 4 : Synthèse des études menées sur les FFV recirculés, les FFV saturés et les FFV saturés et recirculés.....  | 55  |
| Tableau 5 : Synthèse des études en colonne et à échelle pilote/pleine échelle pour les matériaux naturels, coproduits industriels et produits manufacturés (Vohla <i>et al.</i> , 2011) .....   | 65  |
| Tableau 6 : Ratio molaire Ca/P des précipités de phosphate de calcium (Cabanes, 2006) .....   | 73  |
| Tableau 7 : Différents composés de phosphates de fer .....  | 75  |
| Tableau 8: Technique de régénération des laitiers après saturation en phosphore.....  | 87  |
| Tableau 9: Conditions opératoires de l'étude au printemps (prin.) et en été (n=3).....  | 100 |
| Tableau 10: Caractéristiques physico-chimiques mesurées dans l'effluent brut, à la sortie de FFV1 et FFV2 pour les ratios de recirculation à 0 %, 50 %, 100 % et 150 % (n = 3, moyenne ± écart-type) .....  | 106 |
| Tableau 11: Concentrations en MES, DCO, DBO <sub>5</sub> mesurées dans l'effluent brut, à la sortie de FFV1 et FFV2 et rendement global pour les ratios de recirculation à 0 %, 50 %, 100 % et 150 % (n = 3, moyenne ± écart-type) .....  | 108 |
| Tableau 12: Rendements épuratoires local et global en NTK et N <sub>TOT</sub> pour les filtres FFV1 et FFV2 à 0 %, 50 %, 100 %, 150 % de recirculation au printemps et en été (n=3, moyenne ± écart-type)..   | 111 |
| Tableau 13: Comparaison des charges organiques et azotées appliquées/traitées sur des FFV saturés et/ou recirculés sur le filtre alimenté (* avec la prise en compte des périodes de repos) .....   | 124 |
| Tableau 14: Station d'épuration à pleine échelle composée d'un premier étage à flux vertical saturé avec/sans recirculation.....  | 127 |
| Tableau 15 : Phases d'alimentation des colonnes.....  | 137 |
| Tableau 16: Présentation de la composition des différentes colonnes. G1 : Gravier siliceux 8-16 mm ; FAE1 : Laitier 4-10 mm; FAE2 : Laitier 10-14 mm; G2 : Gravier siliceux 1-2.5 mm ; C : Calcaire 10-14 mm ; CH : <sup>1</sup> Coquilles d'huîtres 1-3 mm, <sup>2</sup> Coquilles d'huîtres 6-15 mm ..... | 138 |
| Tableau 17 : Détail des phases appliquées sur les filtres réactifs .....  | 140 |
| Tableau 18: Concentrations en MES, DCO, P <sub>TOT</sub> , P-PO <sub>4</sub> et Ca de l'effluent d'entrée des filtres réactifs (n = 33, moyenne ± écart-type).....  | 140 |
| Tableau 19 : Présentation des filtres réactifs de la station d'épuration de l'Encloître.....  | 142 |
| Tableau 20: Détermination par Fluorescence X de la composition massique (en pourcentage) des laitiers FAE à l'EMN (n = 3, moyenne ± écart-type) .....   | 149 |
| Tableau 21 : Diamètre effectif, D <sub>10</sub> , D <sub>60</sub> , diamètre moyen et coefficient d'uniformité des laitiers FAE .....   | 149 |
| Tableau 22: Masse volumique apparente ( $\rho_{app}$ ), degré de vide ( $\epsilon$ ), densité (d), masse volumique réelle ( $\rho$ ) des laitiers FAE (n = 3 ± écart-type).....   | 150 |
| Tableau 23 : Temps de passage ( $\tau$ ) et temps de séjour ( $t_s$ ) des colonnes à t = 0 jrs.....   | 156 |
| Tableau 24: Résultats de la modélisation avec les modèles RCPA et RPD pour la colonne C2 (* coefficient de corrélation de Pearson) .....  | 158 |
| Tableau 25: Synthèse des résultats obtenus de la DTS et du modèle RCPA .....  | 159 |
| Tableau 26: pH moyen au cours des différentes phases du suivi des filtres réactifs .....  | 164 |
| Tableau 27 : Concentrations moyennes en phosphore total au cours des différentes phases du suivi des filtres réactifs .....   | 171 |
| Tableau 28: Rendements moyens d'élimination en phosphore total au cours des différentes phases du suivi des filtres réactifs. ....  | 172 |
| Tableau 29: synthèse des résultats de DTS et du modèle RCPA pour le filtre réactif F4 .....   | 173 |

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 30: Composition chimique et caractéristiques physiques des laitiers "melter" (Shilton <i>et al.</i> , 2006) et du laitier FAE du Canada (Drizo <i>et al.</i> , 2006)..... | 178 |
| Tableau 31 : Caractéristiques mécaniques du laitier FAE2 et du fournisseur .....  | 185 |

# LISTE DES FIGURES

|  |     |
|--|-----|
| Figure 1: Description de la filière classique française par filtre planté de roseaux. Mise en évidence des optimisations de traitement en azote et en phosphore abordées dans le travail de thèse.....   | 31  |
| Figure 2: Zones sensibles en France (Directive du conseil n° 91/271/CEE, 1997).....  | 37  |
| Figure 3 : Répartition des procédés de traitement des eaux usées domestiques pour les collectivités inférieures à 2000 EH (Golla <i>et al.</i> , 2010).....  | 38  |
| Figure 4 : Coupe transversale d'un FHS (Gagnon, 2012).....   | 39  |
| Figure 5 : Coupe transversale d'un FHSS (Gagnon, 2012).....  | 40  |
| Figure 6 : Coupe transversale d'un FFV (Gagnon, 2012).....   | 41  |
| Figure 7 : Schéma de la filière française des marais artificiels (1 : Dégrilleur manuel ; 2 et 4 : chasse d'alimentation; 3 : filtre planté de roseaux ; 5 : filtre à sable ; 6 : canal de mesure) (Voisin).....   | 41  |
| Figure 8 : Fractionnement d'une eau usée domestique et répartition des fractions en azote en entrée de station exprimée en % NTK (Deronzier <i>et al.</i> , 2005).....   | 47  |
| Figure 9 : Cycle de l'azote simplifié du 1 <sup>er</sup> étage de la filière française alimenté en effluent brut (Adapté de Dong <i>et Sun</i> , 2007).....  | 48  |
| Figure 10 : Fraction molaire des formes d'orthophosphates en fonction du pH (Boyd, 1982).....  | 57  |
| Figure 11 : Cycle du phosphore simplifié sur un 1 <sup>er</sup> étage d'une filière française adapté de Kadlec <i>et Wallace</i> (2008).....   | 58  |
| Figure 12 : Surface requise par EH pour une rétention du phosphore par les végétaux (Cemagref) ....  | 59  |
| Figure 13: Composition massique des principaux éléments chimiques des laitiers HF, CO et FAE, des laitiers FAE de Contrecoeur au Québec (Drizo <i>et al.</i> , 2008) et des laitiers « melter » de Glenbrook en Nouvelle-Zélande (Shilton <i>et al.</i> , 2006)..... | 66  |
| Figure 14 : Interprétation schématique d'adsorption sur une surface. Association avec des groupes hydroxydes (s), complexes de sphère interne (a), complexe de sphère externe (β), double couche diffuse (d) (Stumm <i>et Morgan</i> , 1996).....                    | 67  |
| Figure 15 : Mécanismes d'adsorption du phosphore sur les laitiers FAE, type « scorie québécois » (Comeau <i>et al.</i> , 2006).....  | 70  |
| Figure 16 : Image MEB d'oxy-hydroxydes de fer riches en phosphore à la surface d'un oxyde de fer présent sur un laitier "melter" (Pratt <i>et al.</i> , 2010).....   | 71  |
| Figure 17 : Mécanismes de précipitation sur les laitiers FAE, « scorie québécois » (Comeau <i>et al.</i> , 2006).....  | 74  |
| Figure 18 : Précipité de phosphate de fer à la surface d'un laitier "melter" (Pratt <i>et al.</i> 2010).....   | 75  |
| Figure 19 : Conditions optimales de rétention du phosphore dans un filtre réactif composé de laitier "melter" (Pratt <i>et al.</i> , 2010).....  | 78  |
| Figure 20 : Suivi de la concentration en P <sub>TOT</sub> en sortie d'un filtre garni de laitier « melter » au cours du temps à Waiuku, Nouvelle Zélande (Shilton <i>et al.</i> , 2006).....   | 78  |
| Figure 21 : Réponse à une injection impulsion d'un traceur inerte pour des réacteurs idéaux (A : RP; B : RPA) (Kadlec <i>et Wallace</i> , 2008).....   | 83  |
| Figure 22 : Réponse à une injection impulsion d'un traceur inerte en fonction du nombre de RPA (Kadlec <i>et Wallace</i> , 2008).....  | 84  |
| Figure 23: Coupe transversale d'une structure routière (site internet Centre National du Recyclage, <a href="http://www.cercle-recyclage.asso.fr">www.cercle-recyclage.asso.fr</a> ).....  | 89  |
| Figure 24: Photographie des filtres FFV1 et FFV2 du site de l'Encloître prise en Juillet 2011.....   | 95  |
| Figure 25: Photographie des FFV et des regards de mise en charge placés en sortie.....   | 96  |
| Figure 26 : Mayennite®.....  | 97  |
| Figure 27 : Structure en coupe verticale du FFV.....   | 97  |
| Figure 28: Plan d'ensemble du FFV (rouge : effluent brut; vert : effluent brut et recirculé; bleu : effluent recirculé).....   | 98  |
| Figure 29: Schéma du procédé à l'échelle globale (1: effluent brut; 2: matière accumulée; 3: dénitrifié; 4: effluent traité après cuve 2).....   | 103 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure 30: Localisation des sondes à oxygène sur le filtre FFV2 (Partie insaturée : 10 et 50 cm de profondeur ; partie saturée : 70 cm de profondeur) .....   | 104 |
| Figure 31: Matière accumulée en surface des filtres FFV1 et FFV2 en mars 2011 au démarrage du suivi intensif .....  | 105 |
| Figure 32: Concentration des formes azotées en entrée et en sortie de FFV1 et FFV2 à 0 % (A), 50 % (B), 100 % (C) et 150 % (D) de recirculation au printemps et en été.....   | 110 |
| Figure 33: Bilan massique global sur l'azote en été sur FFV1 et FFV2 (exprimé en $\text{g N.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ sur le filtre alimenté) pour le témoin (A) et les différents ratios de recirculation (B : 50 % ; C : 100 % ; D : 150 %) (1: Effluent brut; 2: matière accumulée + plante; 3: dénitrifié; 4: Effluent traité) ... | 113 |
| Figure 34: Oxygène saturé (en %) mesuré au 3 <sup>ème</sup> cycle d'alimentation pour le témoin et les ratios de recirculation à 10 cm (A) et 50 cm (B) de profondeur en fonction de la période d'alimentation et des périodes de repos .....   | 115 |
| Figure 35: Schéma du couplage d'un FFV avec deux bioréacteurs en série garnis de copeaux de bois (20-50 mm) et de fibres de coco (10-20 mm).....  | 128 |
| Figure 36 : Structure en coupe verticale des colonnes .....   | 136 |
| Figure 37 : Photographie des colonnes garnies de matériaux réactifs.....  | 138 |
| Figure 38: Représentation du principe du piégeage du précipité P-Ca avec le gravier G2. Organisation du précipité P-Ca dans la colonne au temps t (A) puis décrochage et piégeage du précipité P-Ca au sein du gravier G2 (B) (schéma modifié de Claveau-Mallet <i>et al.</i> , 2012) .....   | 139 |
| Figure 39: Plan de coupe (A) et vue de dessus (B) d'un filtre réactif (pas à l'échelle).....  | 141 |
| Figure 40: Photographie des filtres réactifs.....   | 142 |
| Figure 41: Evolution du pH des effluents à la sortie des colonnes garnies de matériaux réactifs purs (A) et composées d'un mélange de matériaux (B) en fonction du temps (norme de rejet maximale représentée par le trait rouge) .....   | 151 |
| Figure 42 : Calcium cumulé en sortie des colonnes garnies de matériaux réactifs purs (A) et de mélange (B) en fonction du temps.....  | 153 |
| Figure 43 : Phosphore réactif dissous en sortie des colonnes garnies de matériaux réactifs purs (A) et de mélange (B) en fonction du temps (norme de rejet attendue représentée par le trait rouge).<br>Nota : de t = 0 mois jusque t = 15 mois, le rendement en $P_{RD}$ est supérieur à 99 % .....                                | 155 |
| Figure 44 : Evolution du temps de séjour en fonction du temps d'expérimentation .....   | 156 |
| Figure 45: Comparaison d'un traçage hydraulique réalisé simultanément avec du chlorure de lithium et de la fluorescéine après 21 mois d'expérimentation.....  | 157 |
| Figure 46: Cinétique d'élimination du phosphore à la sortie de la colonne C2 .....  | 160 |
| Figure 47: Relation entre le rendement en $P_{RD}$ (A), le pH (B), le calcium cumulé (C) en fonction des piézomètres et du temps sur la colonne C2.....   | 162 |
| Figure 48 : Photographie MEB et analyse EDX de la poudre blanche (A) et des cristaux à la surface du laitier FAE2 (B) après 21 mois d'expérimentation dans la colonne C5.....   | 163 |
| Figure 49: Analyse DRX de la poudre blanche en surface du laitier FAE2 de la colonne C5 .....   | 163 |
| Figure 50 : Evolution du pH en entrée et en sortie des filtres réactifs F1, F2 (A) et F3, F4 (B) au cours du temps (norme de rejet maximale représentée par le trait rouge).....  | 165 |
| Figure 51 : Potentiel rédox en entrée et en sortie des filtres réactifs F1, F2 (A) et F3, F4 (B) au cours du temps.....   | 167 |
| Figure 52 : Concentration en matières en suspension en entrée et en sortie des filtres réactifs F1, F2 (A) et F3, F4 (B) au cours du temps (norme de rejet représentée par le trait rouge) .....  | 168 |
| Figure 53 : Calcium cumulé au cours du temps dans les filtres réactifs.....   | 169 |
| Figure 54 : Suivi de la concentration en phosphore total au cours du temps et en fonction du temps de séjour appliqué pour les filtres réactifs F1, F2 (A) et F3, F4 (B) (norme de rejet attendue représentée par le trait rouge) .....   | 170 |
| Figure 55: Rendement d'élimination en phosphore total du filtre réactif F4 en fonction de la température .....  | 171 |
| Figure 56: Phosphore cumulé au sein des filtres réactifs en fonction du temps, du temps de séjour et de la température .....  | 172 |
| Figure 57: Modélisation du filtre réactif F4 avec le modèle hydraulique RCPA au cours du temps ..   | 174 |
| Figure 58 : Cinétique d'élimination du phosphore total avec le modèle PkC* .....  | 175 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure 59 : Rendement d'élimination et charge éliminée en phosphore total en fonction du temps de séjour .....  | 176 |
| Figure 60: Images macroscopique, analyses MEB et EDX du laitier brut (A), du nodule (B) et de la surface du laitier FAE2 (C) du filtre réactif F4 ..... | 177 |
| Figure 61: Rendement en phosphore total en fonction du pH de sortie pour la colonne C2 et le filtre réactif F4.....                                     | 186 |
| Figure 62: Hypothèses sur les mécanismes réactionnels d'élimination du phosphore (adapté de Chazarenc <i>et al.</i> , 2010) .....                       | 187 |
| Figure 63: Rendement en phosphore total à 5 °C et 25 °C en fonction du temps de séjour d'après le modèle PkC*.....                                      | 192 |
| Figure 65: Concentration et rendement en phosphore réactif dissous de la colonne C3 .....   | 223 |



# NOMENCLATURE

## Abréviations

Al : Aluminium

C : Carbone

C(1-2-3-4-5-6) : Colonne

CEE : Communauté Economique Européenne

Ca : Calcium

Ca<sub>RD</sub> : Calcium réactif dissous

CaO : Oxyde de calcium

CEE : Communauté Economique Européenne

CEMAGREF : Centre National du Machinisme Agricole, du Génie Rural, des Eaux et Forêts

CH : Coquilles d'Huîtres

CO : Conversion

CTPL : Centre Technique et de Promotion des Laitiers Sidérurgiques

CU : Coefficient d'uniformité

DBO<sub>5</sub> : Demande Biologique en Oxygène

Dept : Département

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DRX : Diffraction à Rayons X

DTS : Détermination des Temps de Séjour

EH : Equivalent Habitant

FEDER : Fonds Européen de Développement Régional

FAE : Four à Arc Electrique

FAP : Fluoroapatite

Fe : Fer

FFV : Filtre à Flux Vertical

FHS : Flux Horizontal Surfamique

FHSS : Filtre Horizontal Sous-Surfamique

FPR : Filtre Planté de Roseaux

FVPR : Filtre Vertical Planté de Roseaux

G : Gravier

HAP : Hydroxyapatite

HF : Haut Fourneau

IRSTEA : Institut national de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture

l : largeur

L : Longueur



LECA : Light Expanded Clay Aggregate  
 LEMA : Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques  
 MEB : Microscopie Electronique à Balayage  
 MES : Matière En Suspension  
 MS : Matière sèche  
 N : Azote  
 NF : Norme Française  
 N-NH<sub>4</sub> : azote ammoniacal (exprimé en quantité d'azote)  
 N-NO<sub>2</sub> : nitrite (exprimé en quantité d'azote)  
 N-NO<sub>3</sub> : nitrate (exprimé en quantité d'azote)  
 NTK : Azote Kjeldhal (exprimé en quantité d'azote)  
 N<sub>TOT</sub> : Azote total  
 P : Phosphore  
 P-Ca : Phosphate de Calcium  
 P-Fe : Phosphate de Fer  
 P-PO<sub>4</sub> : Ortho-phosphate  
 P<sub>RD</sub> : Phosphore réactif dissous  
 P<sub>TOT</sub> : Phosphore total  
 RCPA : Réacteur en Cascade Parfaitement Agités  
 RP : Réacteur Piston  
 RPD: Réacteur Piston à Dispersion Axiale  
 SAM : Société des Aciéries de Montereau  
 SAS : Société par Actions Simplifiée  
 SDAGE : Schémas Directeurs d'Aménagement et de Gestion des Eaux  
 SETRA : Service d'Etudes sur les Transports, les Routes et leurs Aménagements

## Lettres

|   |   |
|---|---|
| C(t) : Concentration de traceur en sortie au temps t  | (mol.L <sup>-1</sup> )                  |
| C <sub>0</sub> : Concentration d'entrée   | (mol.L <sup>-1</sup> )                  |
| C* : Concentration résiduelle   | (mol.L <sup>-1</sup> )                  |
| d : densité   | (-)                                     |
| Dm : Diamètre moyen   | (mm)                                    |
| d <sub>10</sub> : Grosseur des mailles du tamis qui laisse passer 10 % de la masse de l'échantillon | (mm)                                    |
| d <sub>60</sub> : Grosseur des mailles du tamis qui laisse passer 60 % de la masse de l'échantillon | (mm)                                    |
| E(t) : Fonction DTS   |   |
| F : Flux d'azote  | (g N.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> ) |
| H : Hauteur d'eau   | (m)                                     |
| Ia : Largeur du filtre  | (m)                                     |
| IS : Indice de saturation   | (-)                                     |
| L : Liquide   | (-)                                     |
| k <sub>20</sub> : constante du 1 <sup>er</sup> ordre à 20 °C  | (m.an <sup>-1</sup> )                   |

|   |  |
|---|--|
| $k_s$ : Produit de solubilité   | (-)  |
| $K_s$ : Conductivité hydraulique                                      | (m.s <sup>-1</sup> )                                   |
| $k_T$ : constante du 1 <sup>er</sup> ordre à la température T         | (m.an <sup>-1</sup> )                                  |
| $m$ : masse   | (g)  |
| $N_{TIS}$ : Nombre de réacteurs parfaitement agités en série          | (-)  |
| $P_{TIS}$ : Nombre apparent de réacteurs parfaitement agités en série | (-)  |
| $S$ : Solide  | (-)  |
| $q_{cumulé}$ : quantité cumulé de calcium ou de phosphore             | (g.kg <sup>-1</sup> )                                  |
| $Q$ : débit   | (L.j <sup>-1</sup> )                                   |
| $R$ : constante des gaz parfaits                                      | (m <sup>2</sup> .kg.s <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ) |
| $t$ : Temps   | (h)  |
| $t_i$ : Durée du traçage à t  | (h)  |
| $t_{max}$ : Temps pour atteindre le pic d'une réponse à une injection | (h)  |
| $t_s$ : Temps de séjour moyen   | (h)  |
| $T$ : Température   | (°C)   |
| $V$ : Volume utile  | (L)  |

### Lettres grecques

|  |                       |
|--|-----------------------|
| $\sigma_0$ : charge fixe                 | (-)                   |
| $\sigma_f$ : charge variable             | (-)                   |
| $\varepsilon$ : porosité du filtre       | (-)                   |
| $\tau$ : Temps de passage théorique      | (h)                   |
| $\rho$ : Masse volumique                 | (kg.m <sup>-3</sup> ) |
| $\rho_{app}$ : Masse volumique apparente | (kg.m <sup>-3</sup> ) |
| $\eta$ : Rendement                       | (%)                   |

### Nombre adimensionnels

$$\theta = \text{Unité de temps normalisé} = \frac{t_i}{\tau}$$

$$\theta_c = \text{Facteur correctif de } T$$

$$\lambda = \text{Efficacité hydraulique} = \frac{t_{max}}{\tau}$$

$$Pe = \text{nombre de Péclet} = \frac{U \cdot L}{D}$$



# PRODUCTION SCIENTIFIQUE

## PUBLICATIONS DANS UNE REVUE INTERNATIONALE AVEC COMITE DE LECTURE

Prigent, S., Belbeze, G., Paing, J., Andrès, Y., Voisin, J., Chazarenc, F. Biological characterization and treatment performances of a compact vertical flow constructed wetland with the use of expanded schist. *Ecological Engineering* 52 (3), 12-18, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.12.024>.

Prigent, S., Paing, J., Andres, Y., Chazarenc, F. Effects of a saturated layer and of a recirculation on nitrogen treatment performances of a single stage vertical flow constructed wetland. *Soumis à Water Science and Technology*.

Prigent, S., Paing, J., Andrès, Y. Chazarenc, F. First two years treatment performances on total phosphorus removal using electric arc furnace steel slag in active filter. *En préparation*.

## COMMUNICATIONS AVEC ACTES DANS UN CONGRES INTERNATIONAL OU NATIONAL

Prigent, S., Chazarenc, F., Paing, J., Blu, V., Andrès, Y., Voisin, J. Etude des performances biologiques et hydrauliques d'un biofiltre compact : le procédé Ecophyltre®. *5<sup>th</sup> Francophone Colloquium in Energy, Environment, Economy and Thermodynamics*, Iasi (Romania), 5-7 May 2010.

Prigent, S., Belbeze, G., Paing, J., Andrès, Y., Voisin, J., Chazarenc, F. Compact vertical flow CWs: Use of light expanded schist to treat raw wastewater on 1 stage. *12<sup>th</sup> International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*, Venice (Italy), 4-8 October 2010.

Prigent, S., Courbalay, M., Paing, J., Andrès, Y., Voisin, J., Chazarenc, F. Optimisation of total nitrogen removal in vertical flow constructed wetland: effect of recirculation ratios and of a saturated layer. *4<sup>th</sup> International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control (WETPOL)*, Prague (Czech Republic), 3-8 July 2011.

Paing, J., Prigent, S., Chincholle, D., Voisin, J., Chazarenc, F. How combined treatment systems (vertical, horizontal, ponds) can increase nutrients removal? *4<sup>th</sup> International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control (WETPOL)*, Prague (Czech Republic), 3-8 July 2011.

Prigent, S., Paing, J., Andrès, Y., Voisin, J., Chazarenc, F. Effect of recirculation on a hydrid vertical flow constructed wetland. *13<sup>th</sup> International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*, Perth (Australia), 25-29 November 2012.

## AUTRES COMMUNICATIONS

Prigent, S., Paing, J., Andres, Y., Voisin, J., Chazarenc, F. Optimization of nitrogen and phosphorus removal in constructed wetland. *Training course: Use of wetlands in water pollution control*. Aarhus University (Denmark), 19-26 June 2011.

Paing, J., Prigent, S., Chazarenc, F., Voisin, J. Filières roseaux : comment améliorer les performances sur l'azote et sur le phosphore ? *12<sup>ème</sup> Carrefour des Gestions Locales de l'Eau*, Rennes (France), 26-2 Janvier 2011.

Paing, J., Prigent, S., Chazarenc, F. Performances des filières mixtes associant des filtres plantés de roseaux et les lagunes. *13<sup>ème</sup> Carrefour des Gestions Locales de l'Eau*, Rennes (France), 25-26 Janvier 2012.

# INTRODUCTION GENERALE

Le contexte réglementaire pour le traitement des eaux de surface est en pleine évolution depuis ces dix dernières années en France. Il est admis que les rejets en phosphates et en nitrates issues des eaux usées domestiques dans le milieu naturel entraînent la dégradation des écosystèmes et conduisent notamment aux problèmes d'eutrophisation des cours d'eaux. Malgré la loi sur l'eau du 3 janvier 1992, une étude mandatée par le Sénat prouve que la qualité des eaux de surface reste insatisfaisante (Miquel, 2003). Au regard de la situation actuelle, l'état a promulgué la Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques (LEMA) du 30 décembre 2006, relative à la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) adoptée le 23 octobre 2000, qui vise à atteindre le « bon état écologique des eaux et des milieux aquatiques » d'ici 2015.

L'étude d'impact des milieux récepteurs a permis de cibler des zones dites « sensibles », sous-entendu des zones sujettes à l'eutrophisation. Il est notable qu'en 2006 un rapport de l'IFEN ait classé 74 % du territoire en zone sensible dont la totalité ou presque des bassins Artois-Picardie, Seine-Normandie et Loire-Bretagne (*Annexe 1*). Les normes de rejet, déjà appliquées pour les stations d'épuration de plus de 2000 EH, visent à réduire la pollution azotée et phosphorée en sortie de ces petites stations d'épurations. A l'heure actuelle, les normes de rejet des stations d'épuration des petites collectivités inférieures à 2000 EH sont définies selon l'Arrêté du 22 juin 2007 et pour les zones sensibles par arrêté préfectoral (décret du 3 juin 1994).

En 2012, le territoire français comptabilise plus de 19000 stations d'épuration dont 83 % d'une capacité de moins de 2000 EH (Golla *et al.*, 2010). D'après Chazarenc (2010), un traitement plus poussé sur l'azote et/ou sur le phosphore est attendu sur 10 à 50 % des 6500 stations existantes situées dans les bassins Artois-Picardie, Seine-Normandie et Loire-Bretagne. De surcroît, cette estimation n'intègre pas le nombre de stations restant à construire et celles des autres bassins versants. La prise de conscience des acteurs du domaine de l'assainissement collectif concernant la problématique du traitement des nutriments des stations d'épuration décentralisées est aujourd'hui bien présente, notamment pour les procédés d'épuration extensifs à l'exemple des marais artificiels.

En France, la technique extensive de traitement des eaux usées par marais artificiel est en plein essor depuis ces 20 dernières années (Liénard *et al.*, 2010). D'un point de vue

économique, ce système d'épuration écologique présente de nombreux avantages en termes de coût d'investissement mais surtout de coût d'exploitation pour les petites collectivités (< 2000 EH). Aujourd'hui, la filière dite « française » des marais artificiels, assez singulière mais qui devient de plus en plus populaire en Europe, est généralement constituée d'un premier étage de 3 lits garnis de gravier et d'un second étage de 2 lits garnis de sable (*Figure 1*). Ce procédé permet d'atteindre les normes de rejets en MES, DCO, DBO<sub>5</sub> conformes à l'Arrêté du 22 juin 2007 (Molle *et al.*, 2005).

Certe efficace pour traiter la pollution particulaire et carbonée, cette technologie a démontré certaines limites vis-à-vis du traitement de la pollution azotée et phosphorée. D'une part, la filière française permet un taux de nitrification de plus de 90 % (Molle *et al.*, 2005 ; Paing *et al.* ; 2006) mais reste inefficace en terme de dénitrification avec moins de 20 % d'élimination des N-NO<sub>x</sub>. Des combinaisons de filières ont été précédemment testées (Molle *et al.*, 2008 ; Paing *et al.*, 2011) mais l'emprise au sol conduit à un coût d'investissement élevé. D'autre part, le matériau de filtration utilisé sur les deux étages de traitement et l'établissement de la biomasse permettent le piégeage du phosphore uniquement sur les deux premières années de fonctionnement (Esser *et* Pronost, 2005). Diverses solutions existent pour éliminer le phosphore telles que l'utilisation de sels métalliques ou encore l'emploi de matériaux réactifs implémentés dans un filtre horizontal. Bien que les investigations en cours s'avèrent concluantes (Harouiya *et al.*, 2011 ; Vohla *et al.*, 2011), le coût d'investissement de ces installations peut être disproportionné en termes d'organes électromécaniques/gestion des boues ou encore d'approvisionnement en matériaux réactifs d'un pays étranger (ex. apatite).

L'objectif de ce travail de thèse a été d'étudier premièrement l'effet d'intensification intégrée sur le 1<sup>er</sup> étage de la filière française pour le traitement de l'azote. Deuxièmement, la mise en œuvre de matériaux réactifs, disponibles en grande quantité sur le territoire français, dans un filtre réactif additionnel a été explorée pour optimiser les performances épuratoires en phosphore de la filière existante (*Figure 1*). De ce fait, ce travail s'inscrit dans une démarche résolument écologique visant à réduire l'empreinte carbone (réduction des surfaces de traitement, utilisation de matériau à l'échelle nationale) dans le cadre de la préservation du milieu récepteur, en adéquation avec les objectifs de « bonne qualité des eaux » à atteindre en 2015 définis dans la loi LEMA.

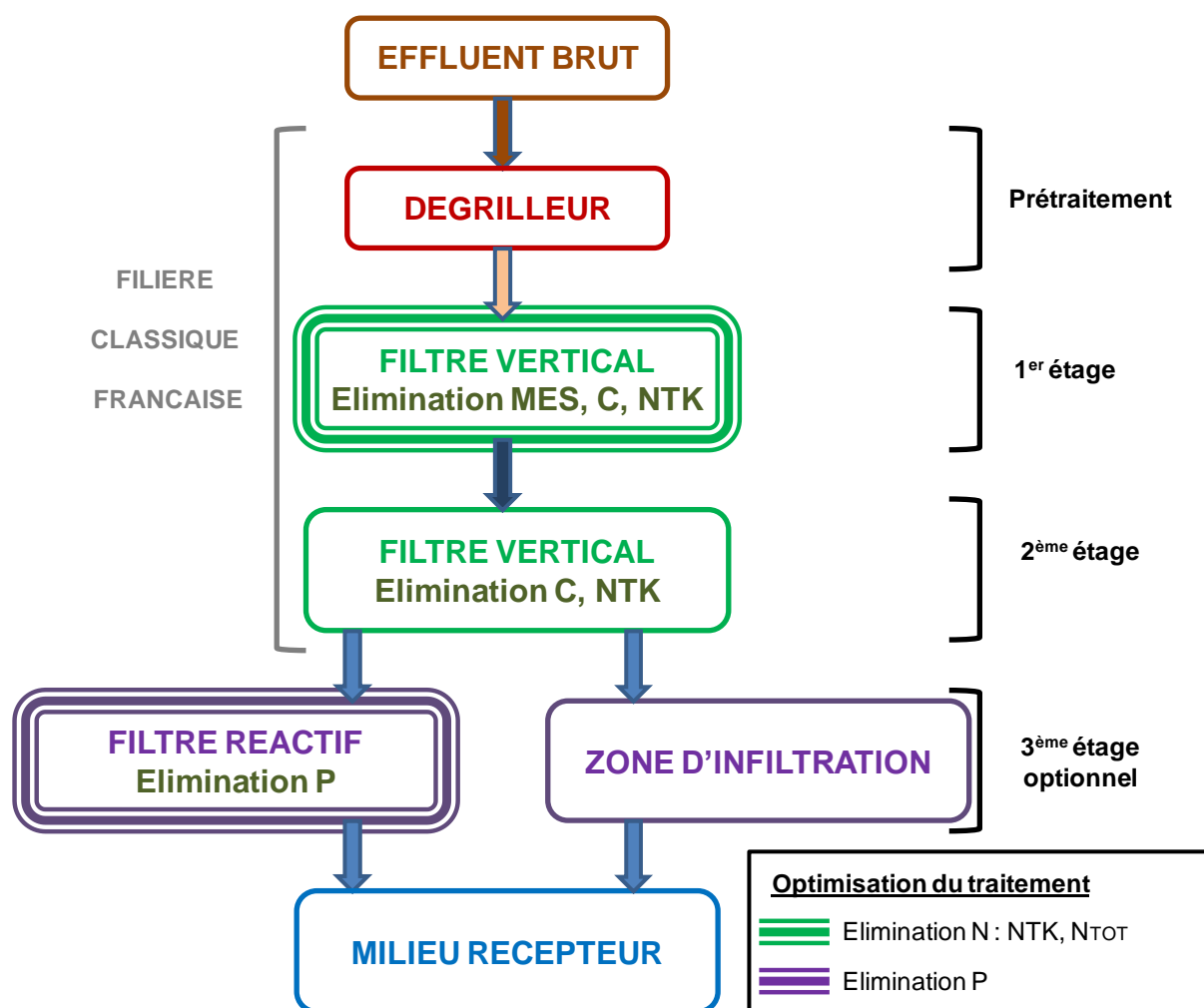


Figure 1: Description de la filière classique française par filtre planté de roseaux. Mise en évidence des optimisations de traitement en azote et en phosphore abordées dans le travail de thèse.

Ce travail de thèse CIFRE a été conduit dans le cadre d'un projet de recherche industriel au sein de l'entreprise Jean VOISIN SAS intitulé ECOPHYSE. Cette thèse est issue de la collaboration entre l'entreprise et le département « Systèmes Energétiques et Environnement » de l'Ecole des Mines de Nantes (UMR CNRS 6144 GEPEA). Les travaux réalisés ont été partagés entre les deux entités où des dispositifs expérimentaux ont été suivis sur une période de deux années.

Ce projet a été cofinancé par l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT), OSEO Innovation, les Fonds Européens de Développement Régional (FEDER).

Dans un contexte industriel, l'originalité de ce doctorat concerne des expérimentations sur des bancs d'essais réalisés à l'échelle pilote sans la maîtrise des conditions climatiques et alimentés en effluent domestique réel pour faciliter la transposition des résultats à grande échelle.



L'approche expérimentale en condition réelle a pour objectif de mettre en œuvre ces procédés pour les collectivités (< 2000 EH) sur la base des critères de dimensionnement définis à l'échelle pilote.

La démarche industrielle déployée s'oriente sur la réduction des surfaces et du coût d'investissement du marais artificiel intégrant le traitement de l'azote, et l'introduction d'une solution alternative pour le traitement du phosphore en France dans le but de se démarquer dans un marché de plus en plus concurrentiel.

Pour cette étude, le choix s'est porté sur un filtre vertical planté de roseaux disposant d'une couche saturée et d'une recirculation afin d'optimiser le traitement de l'azote et minimiser l'emprise au sol de la filière. Le retour d'expérience de ce système reste encore limité mais prometteuse.

Par ailleurs, depuis une dizaine d'année, l'utilisation des laitiers pour le traitement du phosphore des eaux usées domestiques est de plus en plus populaire en Nouvelle-Zélande, au Canada et dans le nord de l'Europe (Shilton *et al.*, 2005 ; Drizo *et al.*, 2002, 2006; Weber *et al.*, 2007 ; Chazarenc *et al.*, 2008 ; Bird *et al.*, 2010 ; Johansson Westholm, 2010). Les laitiers de four à arc électrique, coproduits de l'industrie sidérurgique, ont été sélectionnés en raison d'une production annuelle de 500 000 tonnes sur le territoire français. L'étude a été menée conjointement à l'échelle du laboratoire et à l'échelle pilote. Moins de dix installations à échelle pilote/pleine échelle sont actuellement en fonctionnement dans le monde et la confrontation des deux échelles n'a jamais été réalisée.

Les travaux conduits lors de cette thèse ont eu pour objectifs de répondre aux questions suivantes :

#### Azote :

- (i) Quelle hauteur de saturation et quel taux de recirculation sont à appliquer sur un 1<sup>er</sup> étage d'une filière française pour améliorer les performances épuratoires en azote total ?

#### Phosphore :

- (ii) Les résultats obtenus en colonne de laboratoire sont-ils comparables à ceux obtenus dans un filtre réactif pilote en termes de performances épuratoires, hydrauliques et mécanismes épuratoires ?

- (iii) En se basant sur les études menées en laboratoire/pilote, est-il possible de développer un outil pour le dimensionnement d'un filtre réactif à pleine échelle ? Quelle est la durée de vie du matériau ? Est-ce un traitement économiquement viable par rapport à la technique conventionnelle utilisant des sels métalliques ?
- (iv) Est-il envisageable de recycler/revaloriser le matériau réactif saturé en phosphore ?

Ce mémoire sera donc structuré en trois chapitres :

Le chapitre I sera consacré à l'état de l'art dans les domaines étudiés. Une première partie concernera la législation sur l'assainissement collectif en France et les différentes architectures de marais artificiels. La seconde partie sera dédiée au traitement de l'azote sur un 1<sup>er</sup> étage d'une filière classique française. Une synthèse des procédés extensifs et des facteurs inhérents aux performances de l'azote sera ensuite abordée. La troisième partie sera consacrée à l'état de l'art du traitement du phosphore sur les filières extensives de traitement des eaux usées. Ensuite, la présentation des études sur les laitiers de four à arc électrique sera développée.

Le chapitre II présentera le dispositif de traitement des eaux à échelle pilote développé pour l'azote, réalisé sur la base des données de la bibliographie. Sur un premier étage de la filière française seront étudiés l'effet de la saturation et la variation de la recirculation des effluents traités sur l'élimination de l'azote total. Les principaux résultats seront présentés.

Enfin, le chapitre III sera consacré au piégeage du phosphore par les laitiers de four à arc électrique à l'échelle laboratoire et en pilote. La confrontation des deux types d'expérimentation, des essais de revalorisation du matériau saturé en technique routière et l'évaluation de la faisabilité technique de mise en œuvre à pleine échelle du procédé seront développés.



# CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

## 1 INTRODUCTION

Ce chapitre bibliographique est consacré aux limites du traitement en azote et en phosphore de la filière française des marais artificiels adaptée aux petites collectivités inférieures à 2000 Equivalent-Habitants (EH). La synthèse des procédés existants sur le traitement de l'azote par voie végétale et du phosphore par l'utilisation de matériaux réactifs a été développée. Le chapitre se compose de trois parties.

La première partie traite d'une part de la législation actuelle et future de l'assainissement collectif pour les stations d'épuration des collectivités inférieures à 2000 EH. D'autre part, les différentes architectures des marais artificiels pour le traitement des eaux usées domestiques sont présentées. Des considérations techniques, en lien avec les performances épuratoires optimales du procédé, sont particulièrement développées pour la filière française des marais artificiels.

Dans la seconde partie, le cycle et les limites d'élimination de l'azote sur la filière française sont tout d'abord abordés. Un état de l'art international des techniques extensives/semi-intensives existantes sont détaillés. Le perfectionnement des performances épuratoires sur l'azote par des dispositifs de recirculation et/ou d'une couche saturée est visé.

Puis, la troisième partie aborde l'utilisation des coproduits de l'industrie sidérurgique, les laitiers de four à arc électrique (FAE), pour le traitement de la pollution phosphorée. Premièrement, les mécanismes d'élimination sont exposés. Une synthèse de la littérature concernant l'optimisation du traitement de filtres/colonnes garnis de laitiers FAE est ensuite présentée. Enfin, des voies de régénération/revalorisation du matériau saturé sont présentées.

## 2 ASSAINISSEMENT COLLECTIF EN FRANCE (< 2000 EH)

### 2.1 Législation

En France, la gestion de l'eau sur l'ensemble du territoire a commencé en 1964 lorsque la première loi sur l'eau a été déployée (16 décembre 1964). Cette loi marque un tournant dans la gestion de la ressource en eau par la création de 6 Agences de l'Eau résultant du découpage

du territoire métropolitain en 6 bassins hydrographiques. La politique générale de ces établissements publics a été de donner la priorité à l'assainissement des grosses agglomérations (> 2000 EH). Cependant, des difficultés budgétaires sont apparues vis-à-vis des communes rurales, incapables de faire face à l'ampleur des investissements liés à ce type d'équipement.

La première directive européenne sur le traitement des eaux résiduaires urbaines a renforcé la législation française en mai 1991 (91/271/CEE) imposant la collecte et le niveau de traitement des eaux résiduaires urbaines en fonction de la taille des agglomérations.

La loi du 3 janvier 1992 a eu pour objet la création d'un nouveau système de planification et de gestion décentralisée en mettant en œuvre des Schémas Directeurs d'Aménagement et de Gestion des Eaux ou SDAGE. La loi a précisé la prise en charge des dépenses des collectivités aux systèmes d'assainissement collectifs.

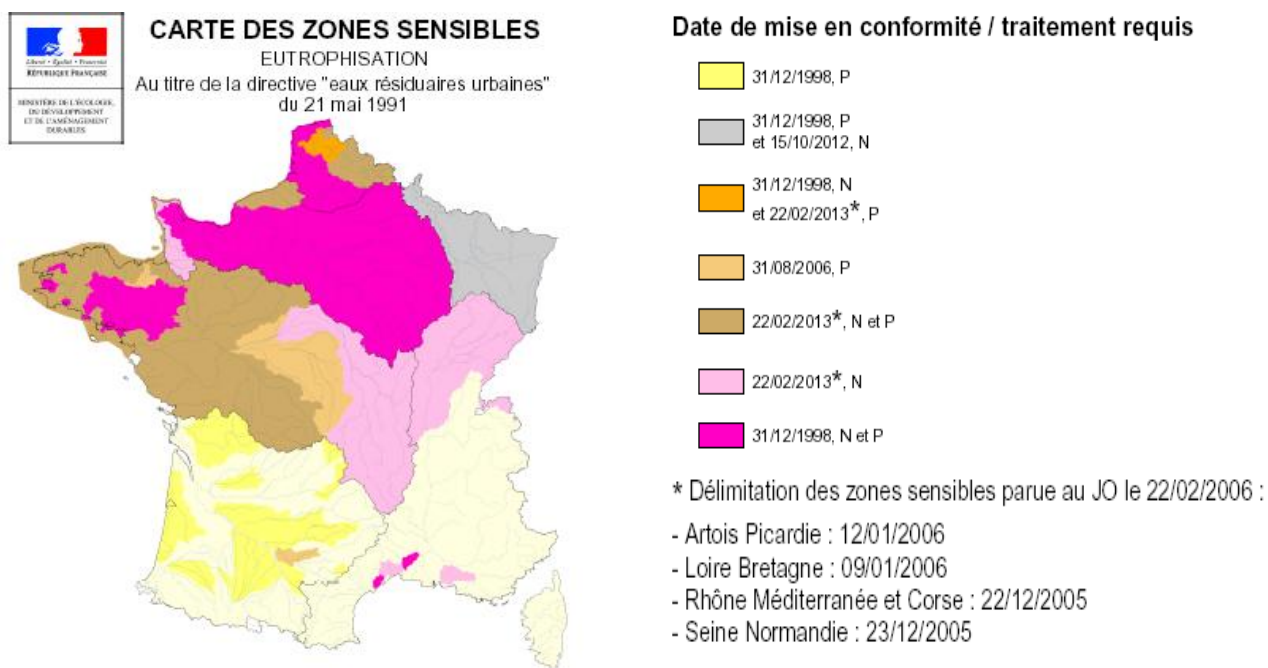
Malgré cette dernière loi, la qualité des eaux de surface sur le territoire français reste insatisfaisante (Miquel, 2003). Celle-ci a été consolidée par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE-2000/60/CEE) adoptée le 23 octobre 2000 et transposée en droit français par la loi n° 2004-338 du 21 avril 2004. La DCE a établi un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau et préconise de travailler à l'échelle de « districts hydrographiques ». Au total, 13 districts hydrographiques ont alors été établis en France. La politique de l'eau mise en place par cette DCE est la participation du public, la prise en compte des considérations socio-économiques et l'obligation de résultats environnementaux avec l'introduction d'objectifs du « bon état des eaux et des milieux aquatiques » à atteindre d'ici 2015. Cette directive est appliquée en France par les SDAGE et vise un état tant qualitatif que quantitatif des eaux superficielles et souterraines par bassin et district hydrographique (décret 2005-476). De manière plus concrète, cette DCE a été mise en place en France le 30 décembre 2006 (troisième loi sur l'eau) et appelée LEMA (Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques).

La circulaire du 17 février 1997 définit les prescriptions générales et les objectifs environnementaux relatif à l'assainissement des collectivités recevant une charge brute de pollution organique inférieure à 120 kg DBO<sub>5</sub>.j<sup>-1</sup> (2000 EH). La norme de rejet dite « D4 » impose des concentrations inférieures ou égales à 35 mg MES.L<sup>-1</sup>, 25 mg DBO<sub>5</sub>.L<sup>-1</sup> et 125 mg DCO.L<sup>-1</sup> en sortie de ces stations d'épuration.

L'Arrêté du 22 juin 2007 présente les prescriptions techniques qui régissent les systèmes d'assainissement français à partir de 2010. La collectivité assurant la maîtrise d'ouvrage de la station d'épuration est responsable du rejet dans le milieu récepteur. Des rendements

minimums ont été établis, et sont actuellement en vigueur pour les stations d'épuration inférieures à 2000 EH : 60 % pour la DBO<sub>5</sub> et la DCO, 50 % pour les MES.

Cependant, des zones sensibles à l'eutrophisation (*Figure 2*) (lieu de baignade, zone de prélèvement d'eau potable, zone conchylicoles, etc) exigent un traitement plus contraignant des polluants en présence dans les eaux usées domestiques. Le territoire français compte environ 74 % du territoire sujet aux problèmes d'eutrophisation dont la totalité ou presque des bassins Artois-Picardie, Seine-Normandie et Loire-Bretagne. Les pollutions visées sont essentiellement les rejets en azote et/ou en phosphore en raison des risques que représentent ces polluants pour le milieu naturel. Actuellement, seules les stations d'épuration supérieures à 10000 EH rejetant en zone sensible doivent être dotées d'un traitement poussé sur ces nutriments. Si une agglomération d'assainissement a été délimitée par arrêté préfectoral (décret du 3 juin 1994), en raison des risques d'eutrophisation du milieu récepteur, les collectivités qui disposent d'installations inférieures à 2000 EH doivent en tenir compte et un traitement complémentaire sur l'azote et sur le phosphore peut alors être exigé.



**Figure 2: Zones sensibles en France (Directive du conseil n° 91/271/CEE, 1997)**

Environ 6500 stations d'épurations de moins de 2000 EH sont situées dans les bassins Artois-Picardie, Seine-Normandie et Loire-Bretagne (IFEN, 2004). D'ici 2015, l'hypothèse raisonnable de la mise en place d'un traitement poussé de l'azote et/ou du phosphore sur 10 à 50 % des stations existantes a été émise (Chazarenc, 2010). La capacité de traitement représente alors entre 0,7 et 2 millions d'EH sans l'intégration du nombre de stations restant à construire et du nombre total de stations que compte le territoire français.

## 2.2 Procédés de traitement

L'ensemble du territoire compte 18884 stations de traitement des eaux usées au 31 décembre 2008 dont 83 % ayant une capacité de moins de 2000 EH (Golla *et al.*, 2010). Les marais artificiels représentent environ 9 % des stations de moins de 2000 EH (*Figure 3*). La mise en œuvre de filières naturelles adaptées pour les petits ouvrages de traitement des eaux a été largement favorisée suite au « Grenelle de l'Environnement » de 2007 et augmente d'environ 200 unités chaque année.

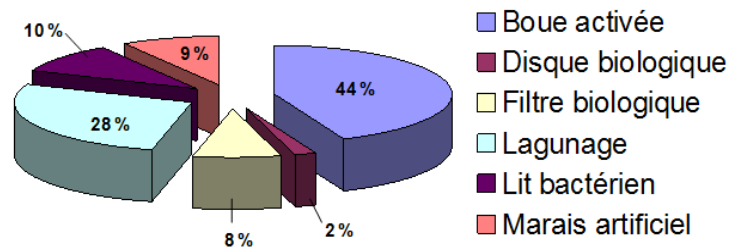


Figure 3 : Répartition des procédés de traitement des eaux usées domestiques pour les collectivités inférieures à 2000 EH (Golla *et al.*, 2010)

## 2.3 Présentation générale des marais artificiels

Les marais artificiels sont généralement appelés lits à macrophytes, filtres plantés de macrophytes ou encore filtres plantés de roseaux. Le procédé d'épuration des eaux usées par marais artificiel est basé sur les connaissances scientifiques et techniques des marais naturels. En effet, la reproduction des mécanismes épuratoires présents dans des marais naturels est mise en jeu dans les marais artificiels (Seidel, 1976 ; Kadlec *et Wallace*, 2008).

Cette partie est consacrée à la distinction des diverses architectures employées dans la filière de traitement par marais artificiels à savoir :

- La nature du végétal utilisé (macrophytes flottants, enracinés)
- Le type de flux (horizontal ou vertical)
- Le régime d'écoulement (bâchées, continue, en saturation ou en percolation)

### 2.3.1 Les filtres à flux horizontal

Le filtre à flux horizontal est le plus étudié et employé dans le monde. Ce type de traitement permet de répondre à de nombreuses problématiques : le traitement des eaux usées domestiques, le traitement des eaux industrielles dont la rétention des métaux lourds (Kadlec *et Wallace*, 2008), la dégradation des produits xénobiotiques (Song *et al.*, 2009), le traitement des eaux usées issues de l'agriculture et de l'industrie agroalimentaire ou encore le traitement des sources non ponctuelles de pollution tels que les bassins d'orage (Bavor *et al.*, 2001) ou le traitement du ruissellement des eaux de routes (Shutes *et al.*, 2001 ; Ladislav *et al.*, 2010).

Deux types de structures existent : les filtres horizontaux à flux surfacique et les filtres horizontaux à flux sous surfacique.

### 2.3.1.1 Les filtres horizontaux à flux surfacique (FHS)

Le FHS se caractérise par un bassin d'eau libre dont les plantes peuvent être flottantes ou enracinées en fond de bassin (*Figure 4*). Les mécanismes biologiques et physico-chimiques observés dans ces systèmes sont très proches, voire comparables à ceux des marais naturels. L'utilisation de plantes flottantes permet, en théorie, une meilleure filtration mécanique des particules en suspension grâce au système racinaire. L'appellation de type surfacique à flux horizontal signifie que l'eau passe au-dessus de la surface du sol et le flux est régi de manière horizontale de l'entrée vers la sortie du bassin. L'alimentation des marais surfacique est effectuée en continue ou par intermittence. L'inconvénient de ce système est l'utilisation d'une surface plus élevée que sur d'autres types de marais artificiels (Kadlec *et* Wallace, 2008), à l'exemple du lagunage (non planté) établi en France dans les années 1970 qui nécessite plus de  $10 \text{ m}^2.\text{EH}^{-1}$ .

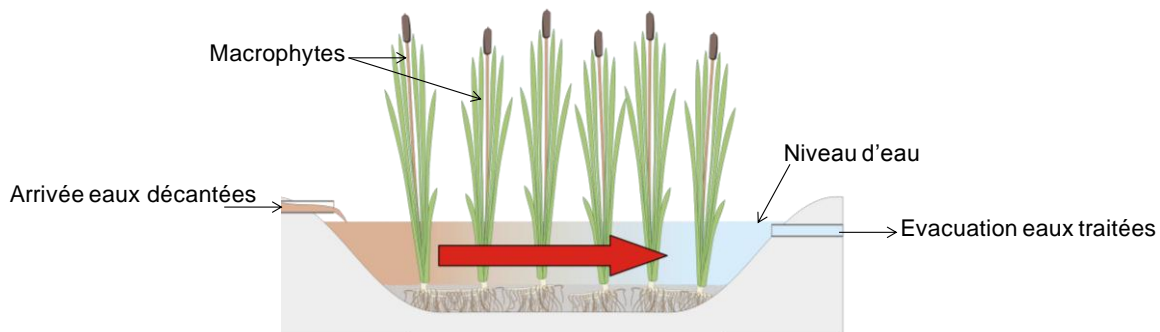


Figure 4 : Coupe transversale d'un FHS (Gagnon, 2012)

### 2.3.1.2 Les filtres horizontaux à flux sous surfacique (FHSS)

Le FHSS est constitué d'un lit de gravier enraciné de plantes (*Figure 5*). L'appellation de type sous surfacique à flux horizontal signifie que l'écoulement s'effectue horizontalement sous la surface du marais. L'alimentation des marais sous surfacique est effectuée avec un effluent issu du traitement primaire en continue ou par intermittence. Ceux-ci sont considérés comme des milieux anaérobies, avec des zones aérobies insuffisantes pour assurer une réaction de nitrification. L'élimination du carbone et la dénitrification sont les principaux mécanismes biologiques intervenant.

Ce filtre est largement employé pour des climats froids car l'effluent est protégé des très basses températures (Wallace *et al.*, 2001). Le FHSS n'est pas commun en France pour le



traitement des eaux usées domestiques suite à l'historique de l'implantation des marais artificiels en France (cf. *Chapitre I 2.3.3*).

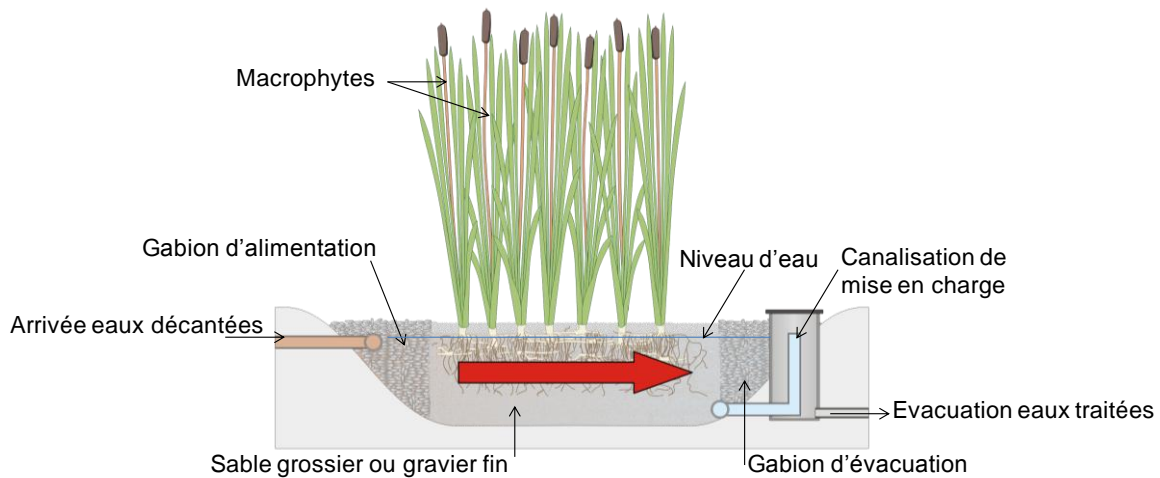


Figure 5 : Coupe transversale d'un FHSS (Gagnon, 2012)

### 2.3.2 Les filtres à flux vertical (FFV)

Cette technologie a été employée car les performances épuratoires sur la nitrification dans les filtres à flux horizontal sont faibles, généralement comprises entre 30 et 50 % (Kadlec *et* Wallace, 2008). Pour remédier à cette limite de traitement, les premiers FFV non saturés (*Figure 6*) ont été mis en œuvre en Europe, tout d'abord par des systèmes hybrides (Seidel, 1976), puis de façon singulière (Liénard *et al.*, 1987).

Ces marais artificiels sont constitués de plusieurs couches de graviers dont la granulométrie est croissante suivant la profondeur du filtre. La couche surfacique (constituée de gravier ou de sable) permet la bonne répartition des effluents tandis que le fond du bassin (constitué de gros graviers) permet le drainage des effluents traités. Des macrophytes sont généralement plantés en surface des FFV.

Afin d'améliorer l'abattement en DCO et DBO<sub>5</sub>, une technique d'alimentation discontinue (par bâchée) et de rotation sur plusieurs bassins a été développée (Laber *et al.*, 1997). L'alimentation des FFV peut être effectuée avec un effluent secondaire ou un effluent primaire, comme dans la filière française.

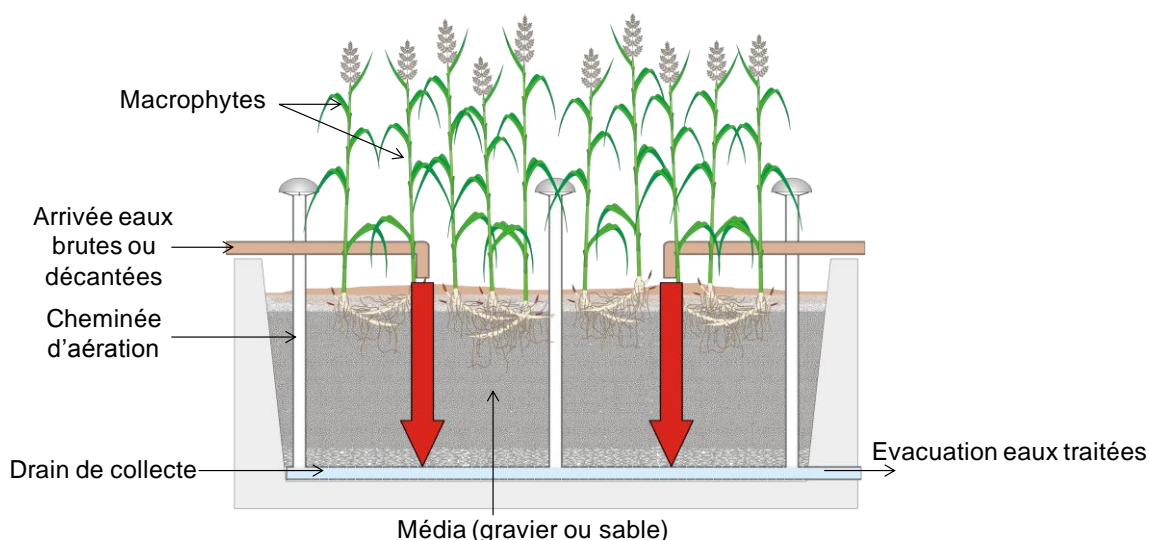


Figure 6 : Coupe transversale d'un FFV (Gagnon, 2012)

### 2.3.3 La filière française des marais artificiels

En France, les FFV sont employés à partir de la fin des années 1980 (Liénard *et al.*, 1987) et principalement utilisés pour l'assainissement des eaux usées domestiques des petites communes inférieures à 2000 EH (> 2500 unités en 2012). La particularité de la filière française est :

- une alimentation directe des eaux brutes (*Annexe 2*) avec un dégrillage préalable. Les pays étrangers utilisent un traitement primaire composé d'un système de décantation ou d'une fosse toutes eaux.
- une emprise au sol plus faible de l'ordre de 1 à 3 m<sup>2</sup>.EH<sup>-1</sup> alors que le FHSS demande 5 à 10 m<sup>2</sup>.EH<sup>-1</sup> et un système de traitement primaire.

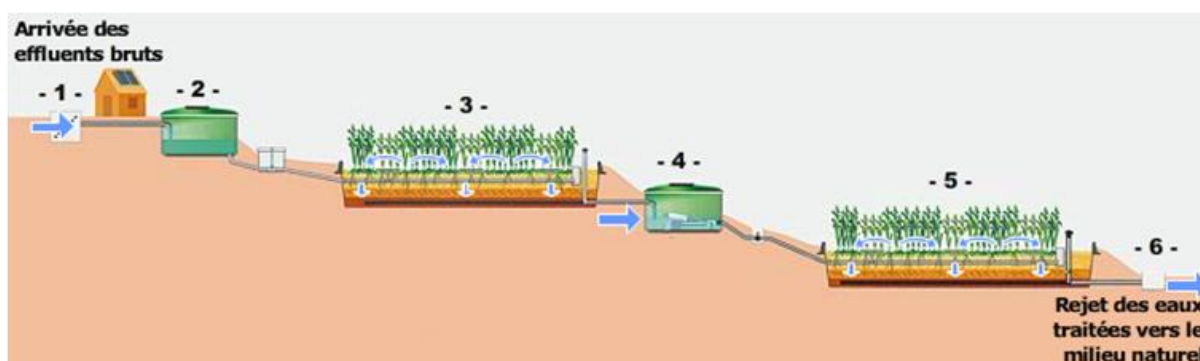


Figure 7 : Schéma de la filière française des marais artificiels (1 : Dégrilleur manuel ; 2 et 4 : chasse d'alimentation ; 3 : filtre planté de roseaux ; 5 : filtre à sable ; 6 : canal de mesure) (Voisin)

Ces systèmes ont été initialement développés empiriquement par le CEMAGREF (IRSTEA depuis 2012) et ont été rapidement acceptés auprès des petites collectivités en raison des

faibles coûts d'exploitation. Le design le plus commun en France des marais artificiels est basé sur 2 étages en série (*Figure 7*) de filtres verticaux plantés de roseaux (FVPR) (Molle *et al.*, 2005 ; Paing *et al.*, 2006). Le premier étage est généralement constitué de 3 bassins plantés de roseaux en parallèle ( $1,2 \text{ m}^2 \cdot \text{EH}^{-1}$ ) et le second planté ou non planté de 2 bassins ( $0,8 \text{ m}^2 \cdot \text{EH}^{-1}$ ). Le dimensionnement des FVPR est basé sur la charge organique reçue (exprimée en  $\text{g DBO}_5 \cdot \text{j}^{-1}$ ) en fonction de la surface unitaire (en  $\text{m}^2$ ), soit  $150 \text{ g DBO}_5 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$  sur le filtre en fonctionnement du 1<sup>er</sup> étage.

L'alimentation peut fonctionner avec un siphon auto amorçant, ce qui ne nécessite pas de consommation d'énergie lorsque le dénivelé le permet (5 m au minimum), sinon l'utilisation d'un poste de relèvement est nécessaire. Chaque bassin du premier étage est alimenté par bâchée pendant 3,5 jours, puis mis au repos pendant deux fois le temps d'alimentation, soit 7 jours. Ces phases d'alimentation et de repos permettent de contrôler la croissance de la biomasse sur le média, maintenir des conditions aérobies dans le bassin et minéraliser la matière organique déposée en surface de chaque bassin du 1<sup>er</sup> étage (Liénard *et al.*, 1990). Les tiges du roseau ou *Phragmites australis* percent la couche de dépôt accumulée au 1<sup>er</sup> étage, ce qui permet un apport d' $\text{O}_2$  à l'intérieur du massif de filtration et améliore les conditions de minéralisation. Ces conditions permettent d'éviter une extraction fréquente des boues. L'affinage du traitement, en particulier la nitrification, est réalisé sur le second étage.

L'alimentation du second étage est réalisée par bâchée et par rotation de la même manière que sur le premier étage. Un bassin est alimenté pendant 3,5 jours puis mis au repos sur une période équivalente. Cette technique d'alimentation permet la réoxygénation des massifs et l'optimisation de la réaction de nitrification.

**Tableau 1: Concentrations de sortie et rendements épuratoires de la filière française (1<sup>er</sup> étage, 2<sup>nd</sup> étage, filière totale) (Molle *et al.*, 2005)**

|                                      | DCO   |               | MES   |               | NTK   |               |
|--------------------------------------|---|---------------|---|---------------|---|---------------|
|                                      | Concentration de sortie ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | Rendement (%) | Concentration de sortie ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | Rendement (%) | Concentration de sortie ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | Rendement (%) |
| <b>1<sup>er</sup> étage (n = 54)</b> | $131 \pm 20$  | $79 \pm 3$    | $33 \pm 6$  | $86 \pm 3$    | $31 \pm 5$  | $58 \pm 5$    |
| <b>2<sup>nd</sup> étage (n = 44)</b> | $51 \pm 7$  | $56 \pm 12$   | $15 \pm 10$   | $11 \pm 3$    | $7 \pm 2$   | $71 \pm 7$    |
| <b>Filière totale</b>                | -   | $91 \pm 3$    | -   | $95 \pm 2$    | -   | $85 \pm 5$    |

Les concentrations en sortie de la filière française répondent à la norme de rejet « D4 » (*Tableau 1*) :  $\text{MES} < 35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{DCO} < 125 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{DBO}_5 < 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (Paing *et al.*, 2006).

De plus, les rendements épuratoires sont bien supérieurs aux valeurs préconisées par l'arrêté du 22 juin 2007. De plus, un taux de nitrification élevé garantit une concentration résiduelle en  $\text{NTK} < 15 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cependant, les limites de la filière française concernent la dénitrification avec des concentrations supérieures à  $70 \text{ mg N}_{\text{TOT}}.\text{L}^{-1}$  et la déphosphatation avec des concentrations moyennes de  $9,4 \text{ mg P}_{\text{TOT}}.\text{L}^{-1}$  (Mercoiret, 2010) dans l'effluent d'entrée.

Ces bonnes performances de traitement sur la matière particulaire, le carbone et la nitrification obtenues sur la filière française résultent de paramètres liés à la conception du système d'une part et d'autre part à son mode de fonctionnement.

#### 2.3.3.1 Conception

La **profondeur** des bassins n'affecte pas l'élimination des matières particulaires et organiques dissoutes. Des études menées en laboratoire et à pleine échelle ont convenu d'une épuration localisée dans les premiers centimètres des FFV (Ragusa *et al.*, 2004 ; Langergraber *et al.*, 2009). Cependant, la hauteur du massif de filtration peut jouer un rôle sur la dégradation du carbone et de l'azote en cas de fortes charges hydrauliques pour maintenir le niveau d'épuration requis (Molle *et al.*, 2006).

Les **matériaux** conditionnent les performances épuratoires et hydrauliques d'un FFV. La sélection des matériaux, majoritairement le gravier, est effectuée à partir de la distribution granulométrique ( $d_{10}$ ,  $d_{60}$ , Cu) et de la minéralogie (teneur en silice et calcaire). Des solutions alternatives ont été envisagées avec la mise en œuvre de billes de plastiques, (Gross *et al.*, 2007), des argiles et schistes expansés, matériau disposant d'une macroporosité trois fois plus élevée que les graviers (Prigent *et al.*, soumis) afin d'accroître la population microbienne (Heistad *et al.*, 2006).

La diffusion de l'oxygène atmosphérique dans la partie drainante des FFV est généralement réalisée par un **drain d'aération** situé dans le fond du bassin. Il permet aussi la récupération de l'effluent traité. L'utilisation de deux drains d'aération, l'un placé dans la partie drainante et l'autre au niveau intermédiaire du filtre, a démontré une augmentation de l'activité biologique en périphérie des drains (Salomo *et al.*, 2009). A titre comparatif, l'utilisation d'un seul drain d'aération a montré des performances limitées en azote.

### 2.3.3.2 Fonctionnement

La **charge hydraulique** appliquée sur le système définit la bonne répartition des effluents à la surface des bassins et les vitesses d'infiltration. Si celles-ci sont trop rapides, un temps de contact s'avère trop court entre l'effluent et le média (Kantawanichkul *et al.*, 2001) ce qui nuit aux rendements sur la matière particulaire et carbonée sur le 1<sup>er</sup> étage. La charge hydraulique, estimée à 75 cm.j<sup>-1</sup> maximum sur le 1<sup>er</sup> étage en fonctionnement conditionne l'efficacité de la filière française (Molle *et al.*, 2008).

L'**alimentation séquentielle** par bâchée est nécessaire pour maintenir les conditions aérobies au sein du réacteur. Bien que ce mode d'alimentation soit un paramètre influent sur les performances épuratoires, le volume d'effluent envoyé par bâchée l'est également. L'influence de la lame d'eau d'une bâchée a été étudiée sur le 1<sup>er</sup> étage de la filière française pour une charge hydraulique similaire de 75 cm.j<sup>-1</sup> (Torrens *et al.*, 2009). L'élimination des MES, DCO et NTK a été optimisée pour les lames d'eau les plus faibles (2,5 cm contre 5 cm par bâchée). Un nombre de bâchée trop fréquent, estimé à 30 par jour au maximum (Molle *et al.*, 2008), implique une difficulté de réoxygénation du média entre les périodes d'alimentation. De ce fait, la nitrification aura tendance à décroître après environ 4 jours d'alimentation.

La **température** a un rôle majeur sur l'activité métabolique des microorganismes. En dessous d'une température de 10 °C, l'élimination en DBO<sub>5</sub> reste supérieure à 80 %. En hiver, la couche de boue de surface dispose généralement d'une humidité élevée et qui plus est, l'absence de roseaux en conditions hivernales, limitent la diffusion de l'oxygène dans le massif filtrant. Des conditions anaérobies sont alors favorisées avec une moindre minéralisation, ce qui peut provoquer un phénomène de « flaquage » en surface des filtres. Parallèlement, les cinétiques de nitrification sont ralenties pour des températures inférieures à 10 °C. Des études ont mis en évidence une diminution de la nitrification pour des températures inférieures à 5 °C (Molle *et al.*, 2005 ; Langergraber *et al.*, 2009).

## 2.4 Conclusion

Les marais artificiels sont considérés comme des réacteurs permettant un traitement des pollutions très diverses. Ces technologies extensives ont été initialement développées pour le traitement des eaux usées domestiques. Pour l'ensemble des systèmes considérés, des phénomènes chimiques, physiques et biologiques sont mis en jeu pour le traitement du

carbone, de l'azote et du phosphore. D'une part, des règles de dimensionnement empirique ont été établies par le CEMAGREF (IRSTEA) à partir des charges organiques admissibles pour la filière française. D'autre part, des paramètres conceptuels et de fonctionnement ont été définis sur la filière française afin d'optimiser les performances épuratoires en matière particulaire, en carbone et en azote. En prenant en compte ces considérations techniques, cette filière permet d'obtenir des rendements épuratoires excellents répondant à la norme de rejet « D4 » mais restent toutefois insuffisants vis-à-vis de normes plus strictes en azote et en phosphore pour des zones géographiques qui présentent des risques liés à l'eutrophisation.

Les parties suivantes développeront les voies d'optimisation existantes du traitement :

- de l'azote sur la filière française,
- du phosphore sur un étage complémentaire de la filière française.

Dans chaque partie sera consacrée une description des mécanismes chimiques, physiques et biologiques mis en jeu au sein de la filière française et un état de l'art des procédés existants.

### **3 ELIMINATION DE L'AZOTE SUR LA FILIERE FRANÇAISE**

#### **3.1 Devenir des matières carbonées**

Du fait de l'importance de la dégradation des matières carbonées dans les processus d'élimination de l'azote, son cycle de dégradation est d'abord présenté. La charge polluante en matière particulaire d'une eau usée domestique provient généralement de matières solides pas ou partiellement dégradées (selon le type de réseau) telles que les fèces, le papier hygiénique, etc. Entre 39 et 80 % en DCO des matières carbonées particulières sont contenues dans les matières en suspension (MES) (*Tableau 2*).

L'expression de la pollution particulaire et carbonée d'un effluent domestique rejetée quotidiennement par EH s'exprime alors en fonction de l'élément considéré : 90 g MES.EH<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> ; 60 g DBO<sub>5</sub>.EH<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>, 120 g DCO.EH<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> (Mercoiret, 2010). Le rapport DCO/DBO<sub>5</sub> d'un effluent brut domestique compris entre 2 et 3 désigne un effluent dont la pollution carbonée est biodégradable.

**Tableau 2 : Constituants et répartition de la matière carbonée exprimés en % DCO d'une eau résiduaire urbaine (Levine *et al.*, 1991)**

| Caractéristique physique |             | Répartition<br>(% DCO) | Nature chimique  |
|--------------------------|-------------|------------------------|--|
| <b>soluble</b>           | < 0,08 µm   | 12 - 50 %              | acides gras volatiles (dont acétate et propionate), fulvique, fibres cellulosiques |
| <b>colloïdale</b>        | 0,08 à 1 µm | 9 - 20 %               | graisses, débris cellulaires, bactéries libres                                     |
| <b>supracolloïdale</b>   | 1 - 100 µm  | 30 - 60 %              | fibre cellulosique, agrégats lipidiques, floccs bactériens, macroprotéines         |
| <b>particulaire</b>      | > 100 µm    |                        |  |

### 3.1.1 Mécanismes physiques

Le 1<sup>er</sup> étage de la filière française dispose d'une couche de surface constituée de gravier relativement fin (Ø 2-4 mm). La filtration des particules grossières et la déposition de la matière particulaire carbonée est effectuée à la surface du 1<sup>er</sup> étage. La matière accumulée, localisée à plus de 90 % sur cet étage, augmente d'environ 15 mm par an (Groupe macrophyte et traitement des eaux, 2005).

Le rôle du roseau commun, le *Phragmites australis*, est l'amélioration du transfert d'oxygène de l'atmosphère terrestre vers le massif de filtration par convection et diffusion moléculaire. Le facteur principal de l'élimination de la matière organique étant le degré d'oxygénation, la tige de la plante permet la création de cavités à travers la matière accumulée ce qui favorise la diffusion de l'oxygène pour le développement de microorganismes hétérotrophes dans le bassin.

### 3.1.2 Mécanismes biologiques

Cette matière accumulée est un substrat de croissance pour les microorganismes hétérotrophes et macro organismes (vers, insectes, etc). Durant les périodes de repos, la biomasse microbienne permet la décomposition aérobie ou minéralisation de la matière organique accumulée (Reddy *et D'angelo*, 1997; Verhoeven *et Meuleman*, 1999). Le principal régulateur de la minéralisation est la présence d'O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Burgoon *et al.*, 1995). La matière partiellement minéralisée s'accumule dans les stations les plus anciennes et forme une couche de matière qui peut s'apparenter à un terreau ou un compost. Suivant le vieillissement de l'installation et l'accumulation de la matière en surface du massif, les rendements épuratoires ont tendance à augmenter (Molle *et al.*, 2005).



Les microorganismes hétérotrophes sont également fixés sur le système racinaire du *Phragmites australis* et sur le média de filtration pour l'élimination de la matière organique soluble.

### 3.2 Devenir de l'azote

L'azote présent dans les eaux usées domestiques provient essentiellement des déjections humaines. L'apport majoritaire est l'urine sous forme d'urée, d'acide urique et d'ammoniaque. La charge polluante journalière par EH d'une eau usée domestique est d'environ 10 à 15 g NTK.EH<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>.

Un arbre d'identification des formes azotées d'un effluent domestique est présenté en Figure 8, c'est-à-dire de l'azote total (N<sub>TOT</sub>) rassemblant toutes les formes d'azote jusqu'à l'azote organique ammonifiable et réfractaire (ne pouvant pas être dégradé physiquement ou biologiquement).

L'azote d'un effluent domestique comprend l'azote organique (ammonifiable et réfractaire) et l'azote ammoniacal. Le regroupement de ces deux formes azotées constitue l'azote Kjeldhal (NTK). L'azote total est également employé pour désigner le regroupement de l'azote Kjeldhal et l'azote oxydé. L'azote oxydé est généralement assimilé aux nitrates (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et aux nitrites (N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) transformés biologiquement à partir de l'azote ammoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) suite à l'étape de nitrification.

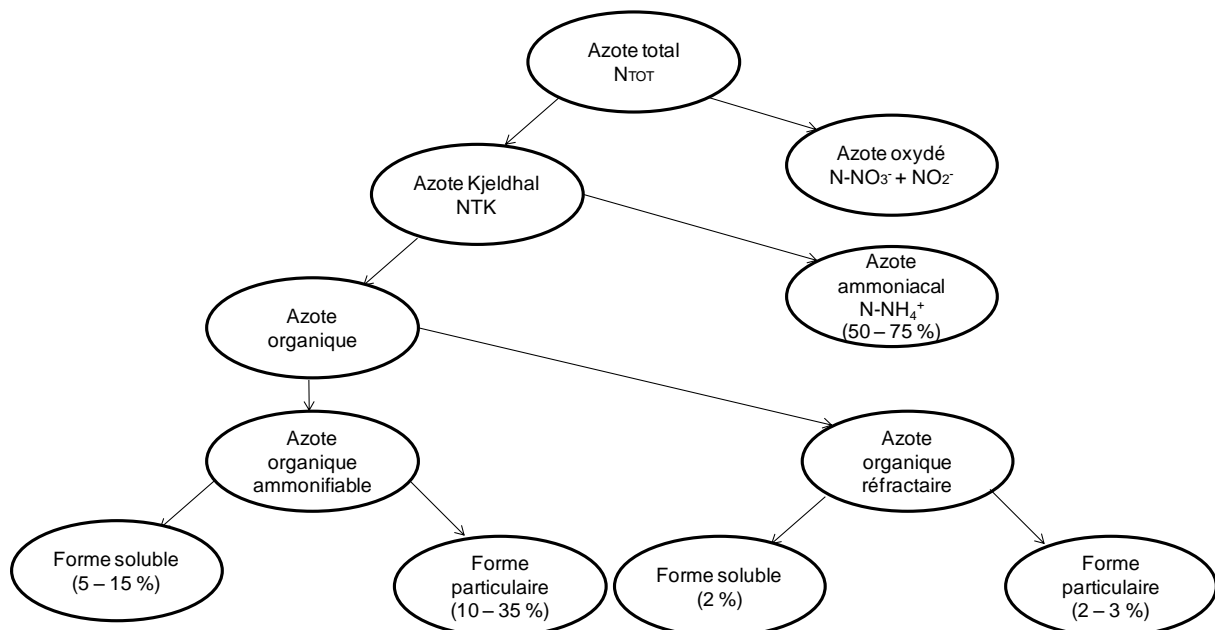
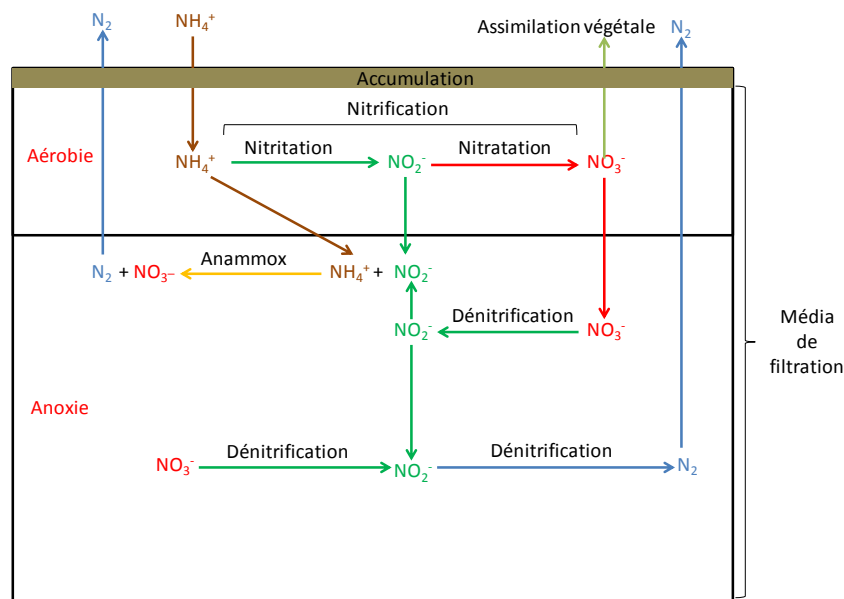


Figure 8 : Fractionnement d'une eau usée domestique et répartition des fractions en azote en entrée de station exprimée en % NTK (Deronzier *et al.*, 2005)



Huit mécanismes de transformation de l'azote (physiques, biologiques ou chimiques) ont été recensés sur le 1<sup>er</sup> étage de la filière française. Les mécanismes physiques peuvent être négligés dans cette filière de traitement. Il convient de mentionner que le principal mécanisme épuratoire dans ce système est biologique et fait référence à la nitrification. La dénitrification, l'adsorption et la volatilisation de l'ammoniaque ou l'assimilation par les plantes sont inférieures à 10 % (Vymazal, 2007). Le mécanisme Anammox est peu étudié dans les FFV et représente un sujet de recherche à part entière (Dong *et* Sun, 2007). La *Figure 9* représente les mécanismes biologiques détaillés dans cette partie.



**Figure 9 : Cycle de l'azote simplifié du 1<sup>er</sup> étage de la filière française alimenté en effluent brut (Adapté de Dong *et* Sun, 2007)**

### 3.2.1 Mécanismes physiques

L'ammoniaque en solution peut être adsorbée lors d'un échange de cation avec la matière accumulée en surface des filtres. L'ammoniaque adsorbée est attachée sur des sites du substrat et peut dans le cas de période d'alimentation par bâchée, être oxydée en nitrate en présence d'oxygène (Molle *et al.*, 2005).

### 3.2.2 Mécanismes biologiques

Les mécanismes biologiques et leur contribution (non chiffrée) associés aux FFV, que ce soit au 1<sup>er</sup> étage ou au 2<sup>nd</sup> étage de la filière française, sont représentés dans le *Tableau 3*.

Tableau 3 : Mécanismes biologiques de dégradation de l'azote associés au FFV (Vymazal, 2007)

| Mécanisme                                      | Transformation   | FFV         |
|--|--|-------------|
| <b>Ammonification</b>                          | $N_{\text{organique}} \rightarrow N\text{-NH}_3 \text{ (G)}$                         | moyenne     |
| <b>Nitrification</b>                           | $N\text{-NH}_4^+ \rightarrow N\text{-NO}_2^- \rightarrow N\text{-NO}_3^-$            | très forte  |
| <b>Dénitrification</b>                         | $N\text{-NO}_3^- \rightarrow N\text{-NO}_2^- \rightarrow N_2, N_2O \text{ (G)}$      | très faible |
| <b>Assimilation (plantes, microorganismes)</b> | $N\text{-NH}_4^+, N\text{-NO}_2^-, N\text{-NO}_3^- \rightarrow N_{\text{organique}}$ | faible      |

- Ammonification

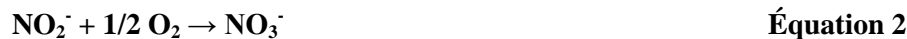
L'ammonification ou première étape de la minéralisation est le mécanisme où l'azote contenu dans les molécules organiques est transformé par voie biologique en ammoniacale dans des conditions aérobies et/ou anaérobies (Reddy *et al.*, 1984).

Selon le type de réseau, la proportion d'azote ammoniacal peut varier en fonction du temps de séjour dans le réseau et de la température. La fraction d'azote ammoniacal transformée par rapport à l'azote organique initial est d'environ 50 % pour les réseaux courts et 75 % pour les réseaux longs (Deronzier *et al.*, 2005).

L'ammonification présente plusieurs réactions intracellulaires ou extracellulaires, via l'action d'enzymes agissant sur les protéines, les acides nucléiques et l'urée (Maier *et al.*, 2000). Le degré d'ammonification est dépendant de la température, du pH (entre 6,5 et 8,5) (Vymazal, 1995), du ratio C/N, des nutriments disponibles (Reddy *et al.*, 1984).

- Nitrification

La nitrification s'effectue en condition aérobie ( $E_h > 300 \text{ mV}$ ) où l'azote ammoniacal est oxydé en nitrites puis en nitrates par des bactéries autotrophes. La nitrification, résultante de deux étapes, est réalisée par les *Nitrosomonas sp* (donneur d'électron :  $\text{NH}_4^+$ ) lors de la nitrification puis par les *Nitrobacter sp* (donneur d'électron :  $\text{NO}_2^-$ ) lors de la nitrification.



Basée sur la stœchiométrie, la consommation d'oxygène par les microorganismes est de 3,43 g  $\text{O}_2$  par g  $\text{N-NH}_3$  oxydé pour la nitrification et 1,14 g  $\text{O}_2$  par g de  $\text{N-NH}_3$  oxydé pour la nitrification. Une bonne nitrification requiert un ratio  $\text{DBO}_5/\text{NTK} < 1$  dans les marais artificiels (Reed *et al.*, 1995).

La filière française, dont la charge en azote à traiter est de 10 à 15 g  $\text{NTK.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  sur le filtre en opération, permet un rendement de nitrification sur l'azote Kjeldhal d'environ 50 à 60 % sur le 1<sup>er</sup> étage et supérieur à 90 % à la sortie du second étage (Paing *et al.*, 2006) grâce à

l'alimentation séquentielle, les périodes de repos et également le système d'aération située dans la partie drainante des ouvrages.

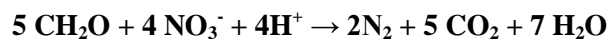
Des limitations sur la nitrification ont été observées sur la filière française (Paing *et al.*, 2006):

- lorsque la concentration en azote kjeldhal est trop élevée ( $> 150 \text{ mg.L}^{-1}$ ) pouvant être expliqué par la saturation du matériau,
- lors d'un apport d'eaux parasites trop important sur le réseau amenant à une dilution de l'effluent à traiter dû à la difficulté de ré-oxygénation du filtre,
- lorsque la charge hydraulique est supérieure à  $60 \text{ cm.j}^{-1}$  également lié à la difficulté de ré-oxygénation du filtre.
- 

Vymazal (1995) souligne que la nitrification sur un FFV est influencée par la température (50 % de nitrification pour  $T < 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ; 70 % pour  $5 < T < 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 88 % pour  $T > 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), le pH ( $> 5,8$ ), l'alcalinité de l'eau, la source de carbone inorganique, l'humidité, la population microbienne, la concentration en ammoniacale et l'oxygène dissous.

#### - Dénitrification

La dénitrification permet de réduire les nitrates en composés gazeux ( $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ) par des intermédiaires comme les nitrites, l'oxyde nitreux (Hauck, 1984) dans des conditions d'anoxie ( $100 \text{ mV} > \text{Eh} > 300 \text{ mV}$ ). La dénitrification est assurée grâce à une source de carbone organique facilement dégradable et d'un rapport C/N suffisant ( $\text{DCO} / \text{N-NO}_3 > 4$ ).



**Équation 3**

Selon la stœchiométrie de la réaction de dénitrification, 2,47 g de  $\text{CH}_3\text{OH}$  est nécessaire pour la dénitrification de 1 g de  $\text{N-NO}_3$ . La dénitrification est irréversible en présence d'un substrat organique sous des conditions anaérobies ou anoxies, où l'azote est utilisé comme accepteur d'électron. Les bactéries hétérotrophes pouvant réaliser la dénitrification telles que les genres *Bacillus*, *Micrococcus* et *Pseudomonas* sont les plus importantes dans les sols, *Aeromonas* et *Vibrio* dans l'eau (Grant et Long, 1981). Les cinétiques d'élimination des nitrates, d'ordre 0, sont accélérées en absence de lumière et par la température (Van Rijn *et al.*, 2006).

La dénitrification nécessite des zones d'anoxie, pas ou peu présentes dans les FFV. L'utilisation d'un FHSS en aval d'un 2<sup>ème</sup> étage d'une filière française a été étudiée pour l'élimination des nitrates (Molle *et al.*, 2008 ; Paing *et al.*, 2011). Cependant, le carbone organique est éliminé à 90 % sur le 1<sup>er</sup> étage et la faible source de carbone endogène exsudée par les plantes (Bayley *et al.*, 2003) limite la dénitrification dans le FHSS.

### - Assimilation végétale

Les deux formes d'azote inorganique assimilées par les plantes sont l'ammoniaque et les nitrates. Les nutriments, présents dans l'eau à traiter, sont assimilés par les racines des macrophytes (Wetzel, 2001). Les plantes comme le *Typha spp.* ou le *Phragmites australis* présentent un cycle annuel avec une concentration optimum en azote lors de la croissance puis une décroissance lors de la maturation (Reddy *et* DeBusk, 1987). Tanner *et al.* (1999) présente une assimilation de l'azote par le *Phragmites australis* comprise entre 0,5 et 1,1 g N.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>, dépendant de la charge organique appliquée, avec plus de 50 % stocké dans les racines (Vymazal, 1995).

## 3.3 Optimisation technologique

La dénitrification s'avère être le paramètre limitant pour un traitement optimal de l'azote sur la filière française. On distingue 3 typologies de procédés pour améliorer les performances de traitement de l'azote : l'intensification, la semi-intensification et l'extensification.

### - Intensification

Au cours des années 2000, l'intensification des FFV a fait l'objet de nombreux travaux. Le procédé «Fill & Drain », qui consiste à mettre en charge puis à vidanger le massif de filtration de manière séquentielle, a été développé par Scott Wallace et permet une élimination de plus de 75 % en azote total (Ronen *et* Wallace, 2010). La réduction de l'emprise au sol avec l'utilisation d'un seul étage de traitement est le principal avantage de cette technique mais l'utilisation fréquente d'organes électromécaniques engendre une consommation énergétique multipliée par 7 (Nivala *et al.*, 2011) et diminue considérablement le côté extensif de la filière roseau.

### - Semi-intensification

La semi-intensification consiste à ajouter un dispositif de recirculation en aval d'un FFV. La technologie s'avère alors moins énergivore qu'un procédé intensif.

Des filières combinant les FFV et FHSS muni d'un système de recirculation permettent de réduire l'azote total d'un effluent domestique entre 40 % (10 cm.j<sup>-1</sup>) et 95 % (3 cm.j<sup>-1</sup>) pour un ratio de recirculation de 100 % (Tuncsiper *et al.*, 2009). Dans cette configuration, l'emprise au sol de trois filtres successifs est importante.

La recirculation sur un étage d'un FFV a fait l'objet d'un suivi sur le traitement de l'azote avec un gain évident sur la nitrification et la dénitrification, avec une réduction d'environ 50 % en azote total (Brix *et* Arias, 2005 ; Prost-Boucle *et* Molle, 2012).

### - Extensification

L'extensification consiste à conserver la technologie actuelle. Une solution proposée consiste à mettre en charge la partie drainante d'un 1<sup>er</sup> étage vertical et permet de superposer un FFV sur un FHSS. Ce filtre « combiné » a précédemment été appliqué au système français (Molle *et al.*, 2008). La faible demande énergétique et l'emprise au sol actuelle sont conservées. D'autres solutions plus conventionnelles ont été proposées en France depuis plus de dix ans, avec l'emploi de filières mixtes composées d'un FFV suivi d'un FHSS ou encore deux FFV suivi d'un FHSS. Cependant, seul un traitement partiel de l'azote a été observé sur chacune des filières dû à une carence en nitrate ou en carbone.

#### 3.3.1 Etude des FFV semi-intensifs et extensifs et combinaison

Une synthèse de la littérature (6 études présentées dans le *Tableau 4*) a été réalisée pour les FFV alimentés en eaux usées domestiques. Seule l'étude de Kantawanichkul *et al.* (2003) porte sur des effluents porcins.

La synthèse porte sur les performances épuratoires en azote total par type de procédé à savoir :

- le **FFV recirculé** (Brix *et* Arias, 2005 ; Prost-Boucle *et* Molle, 2012); la recirculation consiste à renvoyer une partie de l'effluent traité en tête du filtre, selon un ratio défini.
- le **FFV saturé** (Molle *et al.*, 2008 ; Langergraber *et al.*, 2009); la couche drainante saturée consiste à maintenir le fond d'un filtre vertical constamment immergé en eau de façon à reproduire la filière composée d'un FFV suivie d'un FHSS sur un seul et même filtre.
- le couplage du **FFV recirculé et saturé** (Laber *et al.*, 1997 ; Kantawanichkul *et al.*, 2002 ).

Les caractéristiques techniques n'ont pas été abordées dans le *Tableau 4*. Il est toutefois important de noter que tous les FFV disposent d'une hauteur de média supérieure à 60 cm et généralement d'un drain d'aération dans le fond du filtre. Le gravier est le matériau le plus répandu à travers ces systèmes mais la granulométrie utilisée et la hauteur des couches varient selon les pays.

Pour chaque auteur, les conditions opératoires principales comme le type d'effluent, la durée de l'étude, l'emprise au sol par EH, la charge hydraulique appliquée sur le filtre en fonctionnement et la charge azotée provenant de l'effluent brut (y compris dans le cas de la recirculation) ont été détaillées.

### 3.3.1.1 FFV recirculé

Le retour d'expérience du FFV recirculé en France est très faible. La variation du taux de recirculation sur le 1<sup>er</sup> étage d'une filière française à pleine échelle (Prost-Boucle *et* Molle, 2012) avait pour but de caractériser le traitement du carbone. Le ratio de recirculation de 100 % est le plus adapté pour atteindre la norme de rejet D4 avec une charge hydraulique de 40 cm.j<sup>-1</sup>. Un taux de dénitrification de 50 % a été observé en été sans préciser la localisation de la réaction.

Les études menées à l'étranger emploient la recirculation de l'effluent vers le traitement primaire, généralement une fosse toutes eaux (Brix *et* Arias, 2005). Le temps de séjour entre l'effluent brut et l'effluent recirculé est alors compris entre 2 et 5 jours. Les conditions anaérobies et le temps de contact peuvent alors favoriser le développement de bactéries hétérotrophes responsables de la dénitrification. L'alimentation des FFV étrangers est réalisée par bâchée mais le filtre ne dispose pas de période de repos, à la différence de la filière française. Par comparaison, les charges hydrauliques de 3 cm.j<sup>-1</sup> sont alors quatre fois inférieures au filtre du 1<sup>er</sup> étage de la filière française.

White (1995) et Prost-Boucle *et* Molle (2012) ont mis en évidence de meilleures performances en azote total avec l'emploi de la recirculation en termes de concentration de sortie grâce à la dilution de l'effluent d'entrée. Toutefois, des limitations sur la filière française sont observées dans le cas d'un ratio de recirculation élevée (> 100 %), responsable d'une augmentation de la charge hydraulique. La minéralisation de la matière organique ainsi que la réoxygénation du massif ne sont alors pas optimisées pour des charges hydrauliques supérieures à 70 cm.j<sup>-1</sup> menant à des problèmes de minéralisation de la matière organique (période hivernale) et une inhibition de la nitrification.

### 3.3.1.2 FFV saturé

Une étude sur une station de 200 EH a été menée en France sur les performances en azote total d'un 1<sup>er</sup> étage de la filière française (Molle *et al.*, 2008). Une partie de cette étude a porté sur le pourcentage de saturation, respectivement 69 % et 38 % de la hauteur totale. Les résultats ont mis en évidence une nitrification incomplète avec la hauteur de couche saturée la plus élevée.

Un FFV partiellement saturé à 27 % de la hauteur totale, alimenté par un effluent issue d'un traitement primaire, a fait l'objet d'un suivi des performances épuratoires en azote (Langergraber *et al.*, 2009). La conception, liée à la couche saturée en eau, permet d'expliquer la dénitrification sur trois points :

- une granulométrie du gravier de  $\varnothing$  2 – 3.2 mm permet l'infiltration du carbone organique dans la couche saturée,
- une nitrification de 80 % dans la partie insaturée garantit la présence de nitrate dans la couche saturée,
- la couche saturée augmente le temps de séjour hydraulique et donc le temps de contact entre le l'effluent et les microorganismes dénitrifiants pour la dénitrification.

### 3.3.1.3 FFV recirculé et saturé

Un FFV alimenté par un effluent issue du traitement primaire, muni d'une couche drainante saturée à 25 % de la hauteur totale et accompagné d'une recirculation de 80 % (Laber *et al.*, 1997) a permis de diminuer de moitié la concentration de sortie en nitrate par rapport à un système conventionnel. Les auteurs mentionnent également que l'augmentation de la charge hydraulique, causée par une plus forte recirculation, peut entraîner une diminution de la nitrification due à un faible apport en N-NH<sub>4</sub>.

Le ratio de recirculation optimum pour le traitement de l'azote est de 100 % sur un FFV (planté de scirpes) superposé sur un FHSS alimenté en effluent porcin (Kantawanichkul *et al.*, 2001, 2003). La variation des charges hydrauliques sur ce même système a fait l'objet d'une étude à part entière. (Kantawanichkul *et al.*, 2003). Les charges hydrauliques de 3 et 12 cm.j<sup>-1</sup> montrent les meilleurs résultats épuratoires en azote total. Le temps de contact entre l'effluent et les microorganismes est alors plus long et permet d'optimiser les réactions de nitrification/dénitrification. Les rendements d'élimination élevés peuvent également s'expliquer par les conditions climatiques tropicales avec une température moyenne de 30 °C. La recirculation combinée à la couche drainante saturée a deux intérêts pour le traitement de l'azote :

- Recirculation : la dilution de l'effluent d'entrée, l'apport de nitrate en tête de filtre pour avoir un ratio C/N suffisant pour la dénitrification dans la couche saturée
- Couche saturée : les conditions anoxies nécessaires à la dénitrification, le temps de contact effluent à traiter – biomasse dénitrifiante.

Tableau 4 : Synthèse des études menées sur les FFV recirculés, les FFV saturés et les FFV saturés et recirculés.

|                         | Auteur                             | Effluent                | Durée de l'expérience (jours) | Système                                  | Ratio (m <sup>2</sup> .EH <sup>-1</sup> ) | Ratio de recirculation (%) | Charge hydraulique (cm.j <sup>-1</sup> ) | DCO / DBO <sub>5</sub> | Charge azotée (g NTK.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> ) | Rendement épuratoire (% N <sub>TOT</sub> ) | Concentration de sortie (mg N <sub>TOT</sub> .L <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|--|---|----------------------------|--|------------------------|---|--|---|
| FFV recirculé           | <b>Brix et Arias, 2005</b>         | eaux usées domestiques  | plusieurs études              | FFV                                      | 3,2                                       | 100                        | 3  | -                      | 2,1   | 43   | 44  |
|                         | <b>Prost Boucle et al., 2010</b>   | eaux usées domestiques  | Bilans 24-h                   | 1er étage filière française              | 1,5                                       | 50<br>100<br>200           | 40<br>90                                 | 2,9                    | 34,6<br>21,2  | 56<br>60                                   | 56<br>42  |
| FFV saturé              | <b>Molle et al., 2008</b>          | eaux usées domestiques  | 365                           | FFV<br>38 % saturé<br>FFV<br>69 % saturé | 1,2                                       | -                          | 51                                       | 3,0                    | 26,7  | 43<br>18                                   | 34<br>43  |
|                         | <b>Langergraber et al., 2009</b>   | eaux usées domestiques  | 570                           | FFV<br>27 % saturé                       | 2   | -                          | 13                                       | 1,5                    | 2,7   | 68   | 56<br>42  |
| FFV saturé et recirculé | <b>Laber et al., 1997</b>          | eaux usées domestiques  | -                             | FFV<br>25 % saturé                       | 5   | 80                         | -  | -                      | -   | 72   | 26  |
|                         | <b>Kantawanichkul et al., 2003</b> | eaux usées de porcherie | 120                           | FFV + FHSS                               | 2,3<br>1<br>0,5                           | 100                        | 3<br>6<br>12                             | 2,5<br>3,1<br>4,0      | 24,7<br>49,8<br>101,3                                   | 76<br>57<br>76                             | 97<br>175<br>97   |



### 3.4 Conclusion

La sédimentation et l'accumulation des matières particulaires en surface du 1<sup>er</sup> étage de la filière française constituent les principaux mécanismes d'élimination de la pollution carbonée. La minéralisation de la matière organique accumulée par les microorganismes hétérotrophes est ensuite réalisée lors des périodes de repos.

Le mécanisme épuratoire majoritaire sur l'azote est la nitrification où l'azote ammoniacal est transformé à plus de 90 % en nitrate sur les deux étages de traitement. Cependant, la filière française ne participe pas ou peu à la dénitrification avec 40 % maximum d'élimination de l'azote total. La dénitrification nécessite des conditions anoxiques possibles avec un filtre à flux horizontal sous-surfacique (si présence de carbone organique et de nitrates).

Les travaux menés sur la recirculation adaptée à un FFV s'accordent à définir des paramètres opératoires (ratio de recirculation, charge hydraulique, etc) qui influencent les performances épuratoires du procédé. Un ratio de recirculation optimal de 100 % a été défini dans les études de Kantawanichkul *et al.* (2003) et Prost Boucle *et Molle* (2012) avec une charge hydraulique inférieure à 70 cm.j<sup>-1</sup> mentionnée dans cette dernière étude pour ne pas limiter la nitrification.

Dans le cas de l'utilisation d'une couche saturée, la granulométrie du média en surface et la hauteur de saturation constituent une part importante de l'optimisation du traitement de l'azote.

A ce jour, la combinaison d'une recirculation et d'une couche saturée sur un FFV n'a pas encore été explorée en France. L'étude de la variation des ratios de recirculation et de la hauteur de couche saturée sur le premier étage de la filière française n'a pas été envisagée pour répondre à la norme sur l'azote total prévue d'ici 2015 par la loi LEMA. De plus, les mécanismes épuratoires liés à ce système restent méconnus.

## 4 ELIMINATION DU PHOSPHORE PAR UN FILTRE REACTIF

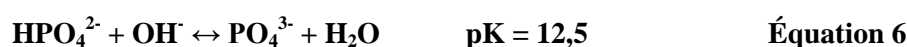
Le phosphore présent dans les effluents domestiques, issue du métabolisme humain, des lessives, des rejets industriels et agricoles (Deronzier *et* Choubert, 2002) est présent sous différentes formes :

- Inorganique : polyphosphates et orthophosphates
- Organique : phospho-lipides, esters, polynucléotides, ATP, ADP

Le phosphore total ( $P_{TOT}$ ) inclut le phosphore organique et inorganique. La quantité de phosphore rejetée par EH est de l'ordre 2,5 g  $P_{TOT}.EH^{-1}.j^{-1}$  (SNITER, 2009). Cependant, les

entreprises de fabrication des produits ménagers tendent à diminuer l'utilisation de phosphore dans leur formulation, ce qui a pour conséquence de réduire la quantité de phosphore rejetée par EH.

Les orthophosphates ( $P-PO_4^-$ ) représentent entre 60 et 85 % du  $P_{TOT}$  présent dans les eaux usées domestiques brutes. Les ions phosphates se présentent sous 3 espèces en fonction du pH (Syers, 1981) :



Le pH des eaux usées étant relativement neutre, les formes principales sont  $H_2PO_4^-$  et  $HPO_4^{2-}$  (Kadlec *et* Wallace, 2008) (*Figure 10*).

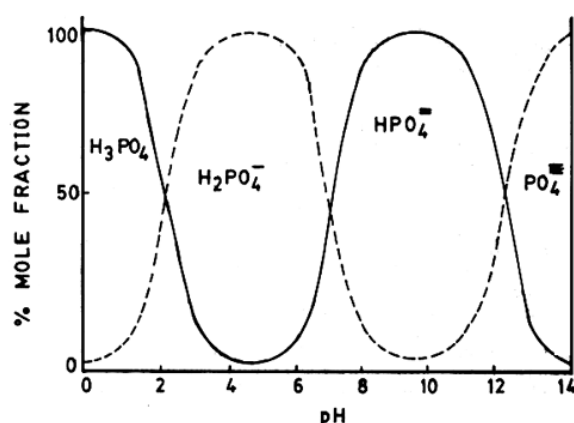


Figure 10 : Fraction molaire des formes d'orthophosphates en fonction du pH (Boyd, 1982)

#### 4.1 Devenir du phosphore dans un FFV

Le phosphore, présent dans les eaux usées domestiques, peut être éliminé suivant les mécanismes épuratoires :

- Physique (Accumulation dans la matière accumulée),
- Physico-chimique (Adsorption),
- Biologiques (Assimilation végétale et par les microorganismes).

Le cycle du phosphore sur le 1<sup>er</sup> étage de la filière française présenté en *Figure 11* met en relation les différents mécanismes épuratoires intervenants. Ensuite, leurs contributions ont été plus amplement détaillées. La description des mécanismes épuratoires au 2<sup>nd</sup> étage n'a pas

été décrit car ceux-ci sont très similaires au premier étage. Seul le phénomène d'accumulation du phosphore en surface du 2<sup>nd</sup> étage reste très limité.

#### 4.1.1 Mécanisme physique

##### 4.1.1.1 Accumulation dans la matière accumulée

L'accumulation en surface du phosphore particulaire est le mécanisme majeur. Plus de 95% du phosphore particulaire est retenu par filtration au niveau de la couche de matière accumulée présent en surface du 1<sup>er</sup> étage de la filière française (Verhoeven, 1986).

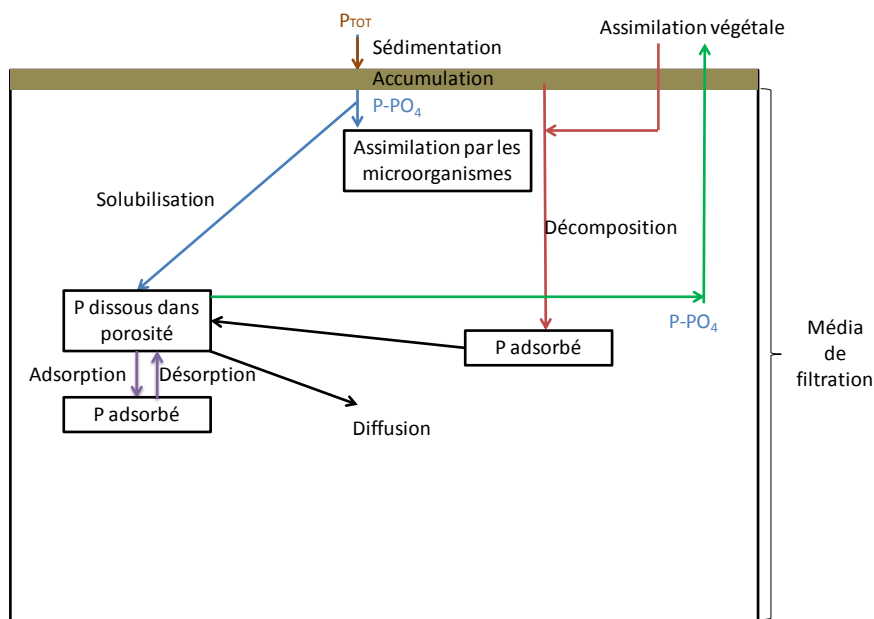


Figure 11 : Cycle du phosphore simplifié sur un 1<sup>er</sup> étage d'une filière française adapté de Kadlec *et* Wallace (2008)

#### 4.1.2 Mécanismes physico-chimiques

##### 4.1.2.1 Adsorption

L'adsorption fait référence à un phénomène de surface où le phosphore soluble inorganique  $P-PO_4$  s'attache sur un support poreux minéral et/ou organique (biofilm, racines). La sorption de phosphore dans le FFV est contrôlée par la concentration en  $P-PO_4$  dans les pores du sol et la capacité de la phase solide à accumuler le  $P-PO_4$ . Par ailleurs, la rétention du  $P-PO_4$  sur les FFV jeunes, âgés de moins de deux ans, est due à l'adsorption sur un gravier lavé (Esser *et* Pronost, 2005). Après saturation des sites d'adsorption, l'élimination en phosphore est limitée. La sorption se décrit en deux étapes :

- Echanges rapides du P-PO<sub>4</sub> entre l'eau présente dans la porosité du FFV et la surface du matériau (adsorption),
- Le P-PO<sub>4</sub> pénètre lentement par diffusion dans la phase solide.

De la même manière, la désorption de phosphore se produit en 2 étapes dans le sens inverse (Dunne *et* Reddy, 2005).

### 4.1.3 Mécanismes biologiques

#### 4.1.3.1 Assimilation végétale

Le phosphore est assimilé par les plantes par absorption par le système racinaire et va s'accumuler dans les feuilles et les jeunes pousses pour leur croissance. Le faucardage de la partie aérienne des végétaux (macrophytes émergents) en pleine croissance permet l'élimination de 50 à 150 kg P.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (IWA, 2000). Le nutriment est ensuite transféré dans les rhizomes en automne puis relargué lors du cycle naturel végétal (Boyd, 1969 ; Vymazal, 1995). De toute évidence, l'utilisation de végétaux pour le traitement du phosphore n'est économiquement pas viable car des surfaces de traitement par EH trop importantes sont requises (Figure 12). Le stockage du phosphore dans la plante est variable, et dépend du type de végétation, du taux de décomposition du terreau, du lessivage par les pluies.

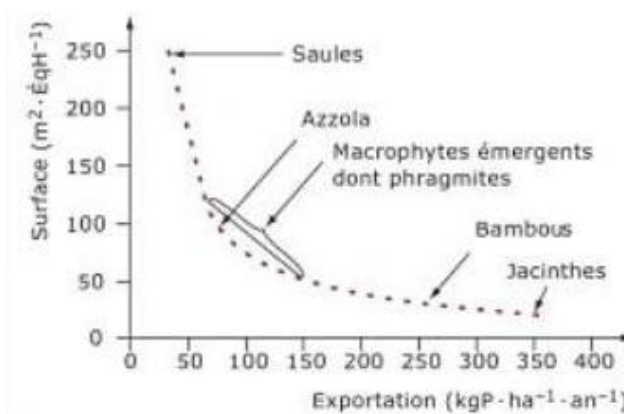


Figure 12 : Surface requise par EH pour une rétention du phosphore par les végétaux (Cemagref)

#### 4.1.3.2 Assimilation par les microorganismes

La déphosphatation microbienne consiste en une suraccumulation de phosphore dans la biomasse. L'enlèvement biologique du phosphore a été grandement étudié pour les systèmes employant les biomasses en suspension (Comeau *et al.*, 1986) mais reste plus difficile à

réaliser sur un support fixé de type FFV. L'exposition de la biomasse fixée à des périodes d'alternance des phases aérobies et anaérobies est le problème majeur.

En condition anaérobie, les bactéries déphosphatantes utilisent les réserves intracellulaires, soit les polyphosphates inorganiques, comme source d'énergie et font le stockage du substrat simple organique sous la forme de polymère (Nicholls *et* Osborn, 1979). En même temps se produit un relargage du phosphore présent dans la biomasse dans l'eau. Puis, en phase aérobie, les phosphates précédemment libérés sont accumulés par la biomasse qui consomme les réserves internes de carbone polymérique (Baljic-Zelovic *et* Leduc, 2002).

Les conditions requises pour une déphosphatation biologique pérenne sont donc: l'alternance des conditions aérobies/anaérobies (essentiel pour le développement des bactéries déphosphatantes), la présence de substrats organiques simples (acides gras volatils) pendant la phase anaérobie, le temps de séjour hydraulique.

## **4.2 Techniques actuelles de déphosphatation**

### **4.2.1 Utilisation des sels métalliques**

Une solution employée à l'étranger (Brix *et* Arias, 2005) et en France sur les FFV est la déphosphatation chimique par ajout de sels métalliques ( $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{AlCl}_3$ ), d'oxyde ou d'hydroxyde de calcium pour former des précipités insolubles de phosphates. Cependant, une étape de séparation doit être opérée pour éliminer le précipité formé, soit en entrée ou en sortie de station. La quantité de réactif à ajouter dépend de la concentration en  $\text{P-PO}_4$  dans l'influent, du degré d'élimination souhaité, du pH, de l'intensité du brassage dans la cuve de contact, de la concentration en MES (Maurer *et* Boller, 1998). Deux expériences menées sur cette filière (Esser *et al.* 2004 ; Boucher, 2007) montrent que l'utilisation du  $\text{FeCl}_3$  entraîne un relargage du  $\text{P-PO}_4$  à l'issue du traitement sur le 1<sup>er</sup> étage de la filière française si le précipité formé est accumulé en surface. En effet, le lessivage du  $\text{P-PO}_4$  a été observé à cause des conditions réductrices de la couche de matière accumulée (instabilité chimique du phosphate de fer) et après de forts épisodes pluvieux.

### **4.2.2 Matériaux réactifs**

L'utilisation de matériaux réactifs pour la rétention du phosphore sur une phase solide par des mécanismes d'adsorption et/ou de précipitation est une alternative pour conserver le caractère extensif de la filière française classique. Une synthèse bibliographique de 64 articles scientifiques concernant des matériaux utilisés pour l'élimination du phosphore a été réalisée (Vohla *et al.*, 2011). Les paramètres limitant retenus sont :

- la capacité d'élimination du phosphore des matériaux (teneur en calcium),
- le coût d'investissement (fabrication, transport),
- l'efficacité hydraulique.

Les matériaux ont alors été classés en différentes catégories :

- matériaux naturels,
- produits manufacturés,
- coproduits industriels.

La plupart de ces études ont été réalisées en laboratoire et peu de données sont accessibles pour des dispositifs à pleine échelle. Différentes voies d'évaluation sont généralement envisagées pour caractériser les potentiels d'élimination en phosphore des matériaux.

### **4.3 Méthodes d'évaluation des matériaux**

#### **4.3.1 Batch**

Les expériences menées en batch ont l'avantage d'être facilement mises en œuvre (flacons, faible quantité de matériau, table d'agitation) et peu onéreuses.

Une des méthodes classiques pour évaluer la capacité d'élimination maximale en phosphore des matériaux consiste à réaliser des isothermes (Yamada, 1986). Les points expérimentaux ainsi obtenus peuvent alors être confrontés aux modèles de Langmuir ou de Freundlich. De plus, la désorption en phosphore, la quantité de chaux (CaO) disponible peut également être déterminée. Une masse connue d'échantillon est mélangée dans une solution de phosphore à concentration fixée. La disparition du phosphore est mesurée en fonction du temps, généralement 24 h, à température et vitesse d'agitation constantes. C'est une méthode rapide qui favorise principalement les mécanismes d'adsorption au regard des temps de contact relativement courts et n'est pas représentative des tests en colonne de laboratoire ou à échelle pilote. Cette technique d'évaluation a d'ores et déjà montré ses limites (Chazarenc *et al.*, 2008) car :

- Il n'y a pas de distinction entre le phosphore adsorbé et le phosphore précipité sur le matériau,
- La quantité de phosphore éliminée est souvent surestimée,
- L'étude avec un effluent réel n'est pas adaptée.

Cependant, cette méthode permet de sélectionner des matériaux qui présentent un potentiel dans le traitement du phosphore et peut être appréciée pour confirmer des phénomènes observés sur le terrain.

#### **4.3.2 Colonne**

L'expérimentation en colonne à l'échelle du laboratoire est une alternative intéressante par rapport aux tests en batch. Depuis une dizaine d'années, de nombreuses publications font référence à des études réalisées en colonne (ex. Drizo *et al.*, 2006 ; Chazarenc *et al.*, 2008). Les tests en colonne sont généralement réalisés en réacteur fermé, saturé en eau et à température constante. 40 % des études font référence à une alimentation en continue avec une solution synthétique en phosphore réalisée avec des sels minéraux ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2(\text{HPO}_4)_2$ , etc) dans de l'eau d'adduction, ce qui est plus représentatif d'un effluent réel (Chazarenc *et al.*, 2008). L'évolution des cinétiques réactionnelles et les conditions opératoires (pH, hydraulique, colmatage) sont étudiées en fonction du temps. L'avantage de cette approche permet d'apprécier la rétention du phosphore en absence de  $\text{CO}_2$  atmosphérique qui peut conduire à la formation de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) et ainsi créer une réaction compétitive avec l'élimination du phosphore. Cette méthode permet la détermination de la saturation des sites réactionnels du matériau et d'évaluer le colmatage chimique du système dépendant de la granulométrie du média et de l'apport en matière organique.

#### **4.3.3 Echelle pilote/Pleine échelle**

La validation d'un matériau à échelle pilote/pleine échelle n'est pas aisée par rapport aux résultats obtenus lors des essais au laboratoire (batch ou colonne) et peut mener à des erreurs de dimensionnement.

Un suivi de la concentration en  $\text{P}_{\text{TOT}}$  est généralement réalisé en entrée et en sortie du système. En fonction du temps de séjour appliqué et des résultats sur différents points d'échantillonnage (piézomètres), une évaluation de la surface des filtres réactifs pour une rétention pérenne du phosphore peut être établie. Les cinétiques de rétention décrivent les vitesses de réaction qui permettent de déterminer le temps de contact nécessaire pour éliminer le phosphore à bon escient. Ces données sont intéressantes pour un constructeur de stations d'épuration de manière à apporter des éléments de dimensionnement afin de déterminer la surface d'un ouvrage en fonction du nombre d'EH et de la pollution phosphorée à traiter.

## 4.4 Matériaux réactifs

La synthèse des études sur l'élimination du phosphore par divers matériaux (Vohla *et al.*, 2011 ; Johansson *et al.*, 2010) est présentée dans le *Tableau 5*. La sélection de chaque matériau présent dans ce tableau a été effectuée en fonction du potentiel de rétention en phosphore maximal considéré dans la littérature. Les études menées en colonne et à échelle pilote/pleine échelle ont été sélectionnées car elles sont plus représentatives des conditions réelles. En effet, bien que les colonnes soient généralement alimentées en effluent synthétique (eau distillée ou eau d'adduction), les installations pilotes/pleines échelles sont en majorité alimentées en effluent secondaire.

Cependant, les conditions opératoires et la composition des matériaux de ces études sont variables. Les critères d'évaluation retenus dans la publication de Vohla *et al.* (2011) sont :

- Le temps d'expérimentation,
- Le temps de séjour,
- Le pourcentage massique en calcium du matériau,
- La concentration d'entrée en phosphore et le rendement épuratoire,
- La quantité de phosphore accumulée sur le matériau.

### 4.4.1 Matériaux naturels

Les matériaux naturels tels que le sable, le gravier, la tourbe, le calcaire, l'opoka (roche polonaise constituée de silice et de carbonate de calcium), la polonite, l'apatite, la dolomite et les produits d'origine marine comme le maërl et les coquilles d'huîtres ont d'ores et déjà montré leur capacité de rétention vis-à-vis du phosphore. L'apatite possède la capacité d'accumulation la plus élevée, 13,9 g P.kg<sup>-1</sup> matériau (Molle *et al.*, 2005), sur l'ensemble des matériaux naturels présentés. Des concentrations supérieures à 2 mg P.L<sup>-1</sup> ont été observées après 150 jours d'expérimentation, correspondant à une accumulation de 4.9 g P.kg<sup>-1</sup> de matériau.

### 4.4.2 Produits manufacturés

La Filtralite P<sup>TM</sup> et les LECA (Light Expanded Clay Aggregate) sont des argiles expansées provenant des pays nordiques. Destinés pour le traitement du phosphore des eaux usées domestiques, de la chaux vive a été additionnée lors du processus de fabrication de la Filtralite P<sup>TM</sup>. Une capacité de rétention de 4,5 g P.kg<sup>-1</sup> matériau a été obtenue à échelle pilote (Adám *et al.*, 2006). Cependant, la capacité de saturation n'a pas été déterminée après 1,5 années d'expérimentation. La concentration en phosphore en sortie était inférieure à 1 mg



$P_{TOT}.L^{-1}$ . Toutefois, le coût de fabrication de ces matériaux est élevé (65-90 euros/m<sup>3</sup>) et les rendent de ce fait moins compétitifs par rapport à d'autres matériaux, comme les coproduits industriels.

#### 4.4.3 Coproduits industriels

Les coproduits industriels, matières minérales artificielles, proviennent en majorité de la fabrication du fer et de l'acier. Des recherches ont également été effectuées sur les bétons concassés (Molle, 2003), matériaux de déconstruction de poteaux téléphoniques par exemple, mais le mélange avec du bitume ou de la brique rouge peut rendre leur composition très hétérogène.

Les recherches actuelles sont tournées vers les laitiers sidérurgiques. L'utilisation des laitiers à four électrique a été mise en évidence en colonne alimentée en effluent synthétique (Drizo *et al.*, 2002) avec un temps de séjour de 24 h. Après 400 jours d'alimentation, une accumulation de 2.2 g P.kg<sup>-1</sup> de matériau (rendement épuratoire de 100 %) a été observée avec des concentrations de sortie proches de la limite de détection de la mesure du phosphore. La saturation de ce matériau a été estimée à 3,65 g P.kg<sup>-1</sup> de matériau.

Des filtres réactifs composés de laitiers « melter » 10-20 mm ont été étudiés sur un site à pleine échelle en Nouvelle-Zélande pendant 11 années pour le traitement en phosphore d'un effluent issue d'un lagunage (Shilton *et al.*, 2005, 2006). Durant les 5 premières années d'études, les filtres réactifs ont permis un abattement moyen du phosphore de 77 %, soit une concentration moyenne de sortie de 2,3 mg  $P_{TOT}.L^{-1}$ . Par la suite, la concentration de sortie en phosphore a graduellement augmenté. La saturation du matériau est estimée à 1,2 g P.kg<sup>-1</sup> de matériau. Au regard du nombre de sites de production sidérurgique en France, l'utilisation des laitiers sidérurgiques est une solution envisagée pour le traitement du phosphore des eaux usées domestiques.

Tableau 5 : Synthèse des études en colonne et à échelle pilote/pleine échelle pour les matériaux naturels, coproduits industriels et produits manufacturés (Vohla *et al.*, 2011)

|                        | Auteur                                | Matériau                            | Temps<br>d'expérimentation<br>(Année) | Méthode<br>d'évaluation | Temps de séjour<br>(h) | Ca (%) | Pentree (mg.L <sup>-1</sup> )<br>Prétention (%) | g P accumulé<br>.kg <sup>-1</sup> matériau |
|------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------------------|--------|---|--|
| Matériau naturel       | Akratos <i>et</i><br>Tsihrintis, 2007 | Gravier                             | 2                                     | FHSS pilote             | 144 → 480              | 27     | ?<br>44   | -  |
|                        | Vohla <i>et al.</i> , 2007            | Sable                               | 0,3                                   | FHSS<br>pleine échelle  | 36 - 48                | 4,2    | 6,8<br>71                                       | 0,117                                      |
|                        | Kõiv <i>et al.</i> , 2009b            | Tourbe                              | 0,5                                   | FVPR                    | 11                     | 5,1    | 3,4<br>58                                       | 0,081                                      |
|                        | Hill <i>et al.</i> , 2000             | Calcaire                            | 1,5                                   | FHSS<br>pleine échelle  | 13,4                   | -      | ?<br>4  | -  |
|                        | Molle <i>et al.</i> , 2005            | Apatite                             | 1,5                                   | Colonne                 | 4,8                    | 37,3   | 20<br>sat.                                      | 13,9                                       |
|                        | Gustafsson <i>et al.</i> ,<br>2008    | Wollastonite                        | 1,3                                   | FHSS<br>pleine échelle  | -                      | 15,1   | 5<br>51   | -  |
|                        | Gray <i>et al.</i> , 2000             | Maerl                               | 0,2                                   | Pilote                  | 120                    | 32,0   | 7,5<br>98                                       | 7,5  |
|                        | Seo <i>et al.</i> , 2005              | Coquille d'huître<br>(calcinée)     | 1                                     | Colonne                 | 4,8                    | 37,8   | 0-320<br>sat.                                   | 7,9  |
| Produit<br>manufacturé | Adám <i>et al.</i> , 2006             | Filtralite P <sup>TM</sup>          | 0,7                                   | FHSS                    | 86 - 103               | -      | 6<br>100  | 4,5  |
|                        | Adám <i>et al.</i> , 2007             | Filtralite P <sup>TM</sup>          | 1                                     | Colonne                 | 89                     | -      | 10<br>54  | 0,5  |
|                        | Oövel <i>et al.</i> , 2007            | Leca (Estonie)                      | 2                                     | FHSS<br>pleine échelle  | -                      | 2,1    | 0,7<br>89                                       | -  |
| Coproduit industriel   | He <i>et al.</i> , 2007               | Cendre volante                      | 0,3                                   | Pleine échelle          | -                      | -      | 0,4<br>83                                       | -  |
|                        | Drizo <i>et al.</i> , 2006            | Laitier de four à arc<br>électrique | 0,4                                   | Colonne                 | 12 - 24                | -      | 20(114 j) 400(21 j)<br>~ 100                    | 2,2  |
|                        | Shilton <i>et al.</i> ,<br>2006       | Laitier "melter"                    | 1,5                                   | FHSS<br>pleine échelle  | 72                     | 10,5   | 8,5<br>70                                       | 1,2  |
|                        | Kim <i>et al.</i> , 2006              | Laitier de haut-<br>fourneaux       | 0,1                                   | Colonne                 | -                      | 25,5   | 90,4  | -  |
|                        | Cameron <i>et al.</i> ,<br>2003       | Laitier de conversion               | 0,6                                   | FHSS                    | 2,4                    | -      | 0,9<br>99                                       | -  |

#### 4.5 Présentation des différents laitiers

En France, les laitiers sidérurgiques sont produits en grande quantité (plusieurs millions de tonnes par an en France) par l'industrie du fer et de l'acier. Les procédés de fabrication des laitiers de haut-fourneau (HF), des laitiers d'aciérie de conversion (CO), des laitiers de four à arc électrique (FAE), sont décrits en *Annexe 3 (ctpl.info, 2011)*.

L'utilisation des laitiers sidérurgiques dans le cadre du traitement de la pollution phosphorée des eaux usées domestiques présente des avantages :

- économique : l'approvisionnement sur le territoire français permet de réduire les coûts de transport.
- environnemental : le laitier est déjà utilisé en technique routière ou en amendement agricole, voies déjà évoquées pour la revalorisation du matériau après saturation en phosphore (*cf. Chapitre I 3.9*).

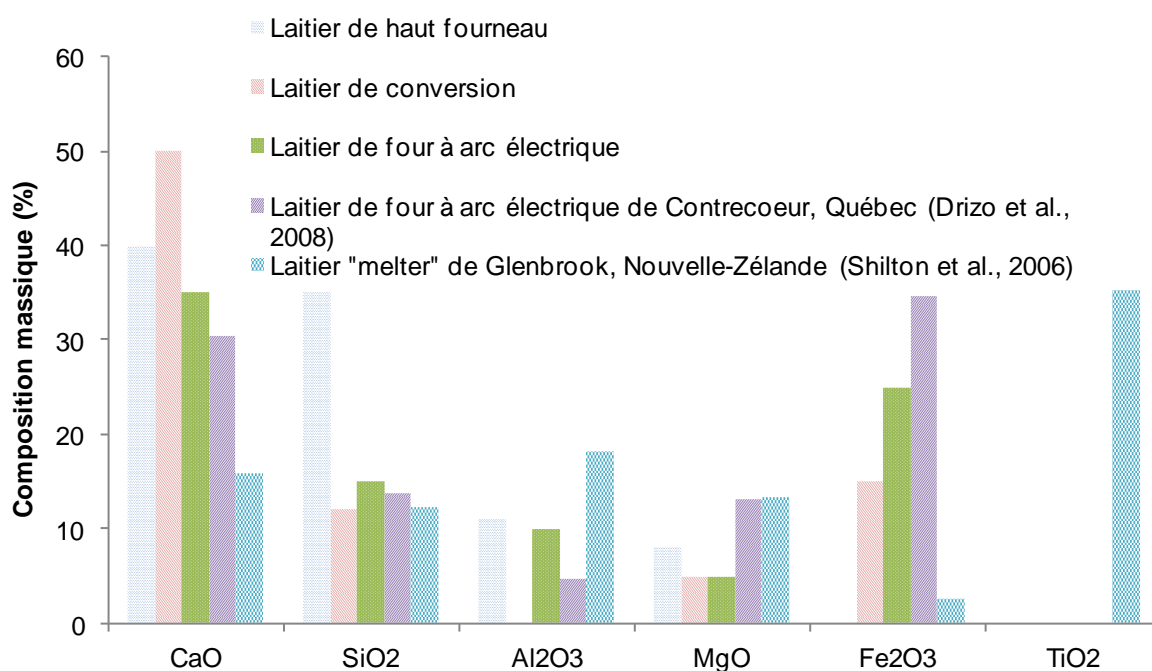


Figure 13: Composition massique des principaux éléments chimiques des laitiers HF, CO et FAE, des laitiers FAE de Contrecoeur au Québec (Drizo *et al.*, 2008) et des laitiers « melter » de Glenbrook en Nouvelle-Zélande (Shilton *et al.*, 2006).

Les laitiers sidérurgiques possèdent des compositions chimiques variables (*Figure 13*). En effet, la teneur en calcium et plus particulièrement la chaux vive est plus importante sur les laitiers HF et CO que sur les FAE ou « melter ». Ces différences de teneur en calcium sont à mettre en relation avec le procédé de fabrication. Par ailleurs, l'hydratation de la chaux dans un filtre réactif saturé en eau a pour conséquence une augmentation de pH. Cette dernière est

certainement limitée avec l'utilisation des laitiers FAE (Drizo *et al.*, 2002) au regard de la composition chimique.

## 4.6 Généralités des mécanismes réactionnels

La détermination des mécanismes réactionnels est généralement réalisée en batch dans des conditions contrôlées (concentration initiale connue en phosphore, température constante, etc). La Microscopie Electronique à Balayage (MEB), couplée à une analyse qualitative des éléments chimiques par fluorescence X (XRF) ou par spectrométrie d'énergie dispersive à rayons X (EDX) sont les techniques d'analyse également employées (*Annexe 4*).

### 4.6.1 Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface où les ions et molécules sont liés au solide sans devenir partie intégrante de la structure (*Figure 14*). Deux types d'adsorption sont possibles : l'adsorption spécifique (liaison de type ionique ou covalente) et l'adsorption non spécifique (liaison de type électrostatique).

Les matériaux minéraux ou organiques possèdent une charge intrinsèque de surface, qui peut être décomposée en deux contributions distinctes :

- $\sigma_0$  (charge fixe) la densité de charge structurale de surface résultant de substitutions isomorphiques des ions de charge différente au sein des particules minérales. Elle est indépendante du pH et de la force ionique et dépendante des conditions rédox.
- $\sigma_H$  (charge variable) la densité nette de charge protonique de surface résulte de l'adsorption et de la désorption de protons sur les sites fonctionnels à la surface des particules organiques et minérales. Elle est dépendante du pH.

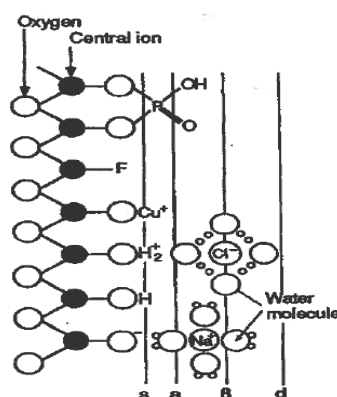


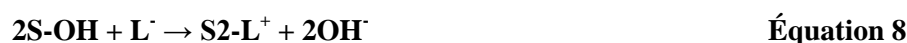
Figure 14 : Interprétation schématique d'adsorption sur une surface. Association avec des groupes hydroxydes (s), complexes de sphère interne (a), complexe de sphère externe (b), double couche diffuse (d) (Stumm et Morgan, 1996)

#### 4.6.1.1 Adsorption spécifique

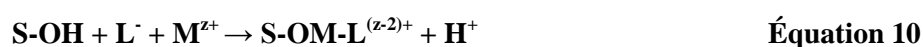
Les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant peuvent être de type ionique ou covalente, et les complexes formés sont de type « sphère interne ». La réaction peut se produire si l'ion et la charge de surface sont de signe opposé. La quantité d'ion adsorbé peut excéder la charge de surface du minéral amenant à une inversion de charge.

Divers types d'adsorption sont mis en jeu :

- un échange de ligand entre l'ion hydroxyde et un anion dépendant du pH (relargage d'ion OH<sup>-</sup>) :



- la formation de complexe de surface :



Les complexes de type sphère interne, impliqués dans des liaisons covalentes, peuvent être à l'origine de charges négatives à la surface des particules notamment lors de l'adsorption d'ions phosphates sur les oxydes métalliques.

#### 4.6.1.2 Adsorption non spécifique

Les liaisons sont principalement de type électrostatique entre la substance adsorbée et l'adsorbant. La substance adsorbée est présente sous forme de complexe ou dans une couche diffuse d'ions présents autour des particules solides.

La formation d'un complexe hors sphère est due à des liaisons hydrogène ou électrostatiques entre une particule et un ion intervenant sur la charge nette de surface.



Les charges électriques fixes et variables des solides engendrent des propriétés électrostatiques à l'interface solide-liquide. Ces charges compensées par un « nuage d'ions » en solution ou double couche diffuse se développent sur la surface. Les anions, les cations ou

les molécules organiques chargées peuvent être présents dans la double couche diffuse. La charge nette compensée par la double couche diffuse provient donc de 4 sources : les charges fixes, les charges variables, les charges dues aux complexes de type « sphère interne » et de type « sphère externe ».

#### 4.6.2 Adsorption spécifique du phosphate sur le laitier FAE

Les molécules d'eau entourent la surface du laitier. Cependant, la liaison HO-H est affaiblie par la présence d'ions positifs à la surface du laitier ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , etc) et permet d'obtenir des groupes hydroxydes à sa surface.

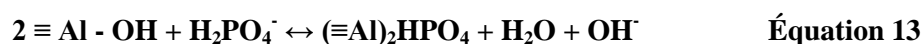
C'est par un échange de ligands entre ces groupes hydroxydes et les ions phosphates que l'adsorption a lieu, on parle ici d'adsorption spécifique avec formation de complexe type sphère interne (les ligands sont fixés directement à l'ion métallique central).

Les réactions qui se produisent au cours de l'étape d'hydrolyse peuvent s'expliquer par l'Equation 12 entre les oxydes et l'eau, et caractérise par ailleurs l'évolution du pH après le début de l'hydrolyse (Xue *et al.*, 2009) :



Le laitier CO contient des oxydes d'aluminium de forme tétraédrique, le ligand -OH aurait des liens avec Al-O susceptible d'être coupé par certains types de forces. Dans le cas de laitiers FAE, une réaction similaire mettrait en œuvre les oxydes de fer.

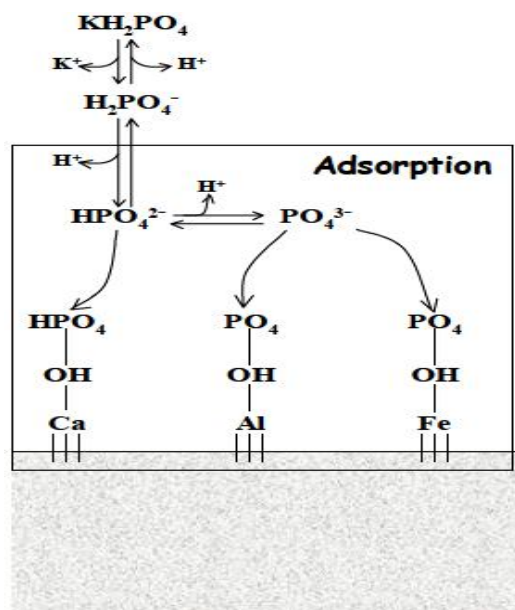
Ainsi, lorsque le processus d'échange par ligand a lieu, le processus d'adsorption des phosphates peut être décrit par cette équation (Xue *et al.*, 2009):



La réaction entre les ions phosphates et les particules solides permettent d'« emprisonner » le produit de la réaction dans les sites d'adsorption à la surface des laitiers. L'adsorption du soluté de la phase liquide à la phase solide peut être considéré comme une réaction réversible avec la présence d'un équilibre à l'interface des deux phases (Agyei *et al.*, 2002). Il est alors possible de suggérer que, sous certaines conditions de « non équilibre », le média filtrant, en l'occurrence les laitiers FAE, pourraient relarguer les complexes formés par les ions phosphates résultant en des rendements négatifs en abattement du phosphore.

Bien que l'échange de ligands puisse être l'un des principaux mécanismes d'adsorption de phosphate sur les laitiers, il convient de rappeler que l'adsorption du phosphate est un processus complexe. Ainsi, l'adsorption du phosphate avec l'aluminium dans un système d'adsorption réel pourrait être beaucoup plus compliquée.

Une synthèse des mécanismes d'adsorption sur un laitier FAE, type «scorie québécois» est présentée en *Figure 15*.



**Figure 15 : Mécanismes d'adsorption du phosphore sur les laitiers FAE, type « scorie québécois » (Comeau *et al.*, 2006)**

Des différences sur les mécanismes épuratoires ont par ailleurs été observées en comparant les données de la littérature sur des études en colonne et à échelle pilote/pleine échelle.

D'une part, l'adsorption du phosphore sur les oxy-hydroxydes de fer a été démontré en colonne, sans préciser la contribution sur l'élimination du phosphore (Drizo *et al.*, 2002).

D'autre part, le mécanisme majoritaire sur les laitiers « melter » est l'adsorption du phosphore sur les oxy-hydroxydes de fer à la surface d'un oxyde de fer présent sur le laitier (*Figure 16*) malgré la faible teneur en fer du laitier brut (Pratt *et al.*, 2010). Le rôle du calcium n'a pas été mentionné.

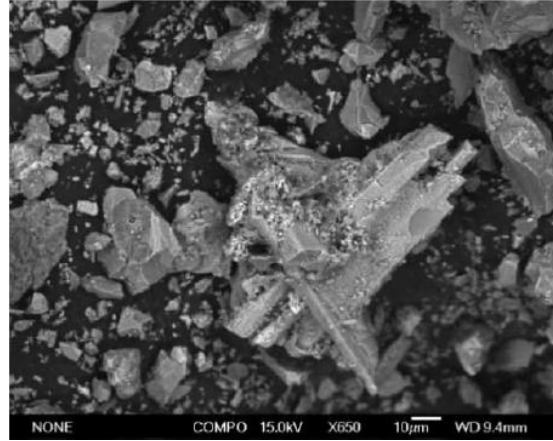


Figure 16 : Image MEB d'oxy-hydroxydes de fer riches en phosphore à la surface d'un oxyde de fer présent sur un laitier "melter" (Pratt *et al.*, 2010)

Enfin, l'hypothèse du rôle des hydroxydes comme catalyseur de réaction de la croissance des cristaux d'apatite et du calcium sur la nucléation d'hydroxyapatite a été émise à la suite d'une étude menée en colonne avec des laitiers FAE (Claveau-Mallet *et al.*, 2012).

#### 4.6.3 Précipitation

La précipitation constitue généralement l'étape suivante de l'adsorption définie comme l'accumulation d'une substance formant une nouvelle phase solide tridimensionnelle. Ce mécanisme nécessite la formation d'un germe de nucléation stable qui peut se former par la collision de réactants dans la solution (nucléation homogène) ou par adsorption et formation de germe à la surface d'un solide (nucléation hétérogène) (Anderson *et* Rubin, 1981).

##### 4.6.3.1 Saturation

La réaction de dissolution-précipitation d'un minéral  $M_nX_{m(s)}$  est la suivante :



La réaction chimique est régie par l'énergie de Gibbs ou enthalpie libre ( $\Delta Gr$ ) :

$$\Delta Gr = \Delta G_r^0 + RT \cdot \ln \frac{(M)^n (X)^m}{(M_n X_m)} \quad \text{Équation 15}$$

$\Delta Gr$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) : enthalpie standard à  $25^\circ\text{C}$  sous 1 atm et indique le sens de la réaction,

R : constante des gaz parfaits,

T : température absolue,

(M), (X), ( $M_nX_m$ ) : activités des éléments impliqués dans la réaction.



L'état de saturation d'une solution, par rapport à un minéral, peut être déterminé en comparant le produit ionique de la solution par rapport à la constante d'équilibre.

$$IS = \log \frac{Q_{M_n X_n}}{k_s} \quad \text{Équation 16}$$

$Q_{M_n X_n}$  : produit ionique de la solution. Le produit de solubilité  $k_s$  est dépendant de la température (loi de Van't Hoff) et de la pression.

IS : Indice de saturation (-)

$IS > 0$ , la solution est sur-saturée ;  $IS = 0$ , la solution est équilibrée ;  $IS < 0$ , la solution est sous-saturée (vis-à-vis de la formation d'un précipité P-Ca par exemple)

#### 4.6.3.2 Nucléation homogène

L'augmentation de la concentration d'une solution, amenant à sur-saturer la solution vis-à-vis d'un précipité, conduira à la formation d'une nouvelle phase après un degré de sur-saturation. En effet, les germes de nucléation stables ne peuvent se former qu'à partir d'un état de sur-saturation et de l'énergie interfaciale, correspondant à une taille critique du germe. Une fois celle-ci franchie, la précipitation est aisée. Lorsque la sur-saturation décroît, les précipités inférieurs à la taille critique se dissolvent. Les vitesses de précipitation-dissolution sont lentes à l'approche de l'équilibre, permettant la stabilité des cristaux formés. La vitesse de formation des germes dépend de plusieurs paramètres : l'efficacité des collisions, l'énergie libre de formation d'un germe sphérique et la taille du germe.

#### 4.6.3.3 Nucléation hétérogène

Les particules en présence vont catalyser la précipitation en abaissant l'énergie d'activation nécessaire pour la nucléation. Cet effet catalyseur s'explique par le fait que l'énergie interfaciale entre deux particules est inférieure à celle entre un cristal et la solution. En état de sur-saturation, la précipitation hétérogène sera favorisée par rapport à la précipitation homogène. Une zone métastable dont la géométrie varie est caractérisée en fonction des conditions physico-chimiques. Une solution fortement sur-saturée pourra former des précipités spontanément. Si aucun germe de nucléation n'est introduit dans une solution se situant dans une zone métastable, aucun précipité ne peut se former.

#### 4.6.4 Précipitation du phosphate sur le laitier sidérurgique

##### 4.6.4.1 Précipitation P-Ca

Les différentes formes solides des phosphates de calcium sont présentées dans le *Tableau 6*. Plusieurs substitutions isomorphiques sont possibles dont l'hydroxyapatite (HAP) et la fluoroapatite (FAP).

La phase initiale formée lors de la précipitation des phosphates de calcium dépend des caractéristiques physico-chimiques de la solution, notamment les pH alcalins. Une fois dissous, les ions  $\text{Ca}^{2+}$ , les ions métalliques et les ions phosphates présents dans l'effluent vont former des complexes par nucléation.

Le ratio molaire Ca/P va avoir une conséquence directe sur la vitesse de précipitation et sur l'amplitude de la réaction. Pour un ratio molaire Ca/P de la solution initial de 1,67, la précipitation homogène devient effective pour un pH de 8,5-9. D'autres paramètres vont avoir un rôle important sur la précipitation des phosphates de calcium : l'augmentation de la force ionique et la température.

**Tableau 6 : Ratio molaire Ca/P des précipités de phosphate de calcium (Cabanes, 2006)**

| Précipité              | Abréviation | Formule chimique                             | Ca/P (mole/mole) |
|------------------------|-------------|--|------------------|
| Hydroxyapatite         | HAP         | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ | 1,67             |
| Fluoroapatite          | FAP         | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$    | 1,67             |
| Phosphate octocalcique | OCP         | $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$         | 1,33             |
| Phosphate tricalcique  | TCP         | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$                 | 1,5              |
| Phosphate dicalcique   | DCP         | $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{PO}_4$           | 1                |
| Phosphate monocalcique | ACP         | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$         | 0,5              |

Le précipité de phosphate de calcium est présent majoritairement sur la surface du laitier où se trouvent les grains de calcite. Ce précipité peut être formé en lieu et place de la calcite. La nucléation et la croissance du cristal sont les étapes limitantes. Ainsi l'HAP est plus facilement formé sur les surfaces réactives dans des conditions super saturés (Baker *et al.*, 1998).

Le diagramme de solubilité de quelques phosphates de calcium présenté par Cabanes (2006) montre que l'hydroxyapatite (HAP), de composition chimique  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , est le composé qui est thermodynamiquement le plus stable et le plus insoluble. Cependant, le pH, la

température, les concentrations en calcium et phosphore sont autant de paramètres intervenant sur la nature des phosphates précipités. D'après Comeau *et al.* (2006), les laitiers ont également la capacité de faire précipiter le  $\text{CO}_2$  atmosphérique en carbonates, ce qui peut représenter également une limite sur leur utilisation potentielle (Figure 17). Une compétition peut alors avoir lieu entre les carbonates de calcium, l'HAP et les autres précipités formés.

Sur des études opérées en colonne avec des laitiers FAE, il a été démontré la présence de cristaux d'HAP (Drizo *et al.*, 2002 ; Claveau-Mallet *et al.*, 2012). Au contraire, pour une étude à pleine échelle, il n'a pas été montré de précipité P-Ca avec le laitier « melter » (Pratt *et al.*, 2010). Il semble alors que des différences de mécanismes épuratoires P-Ca peuvent avoir lieu entre les deux échelles ou sont dépendantes du type de laitier utilisé.

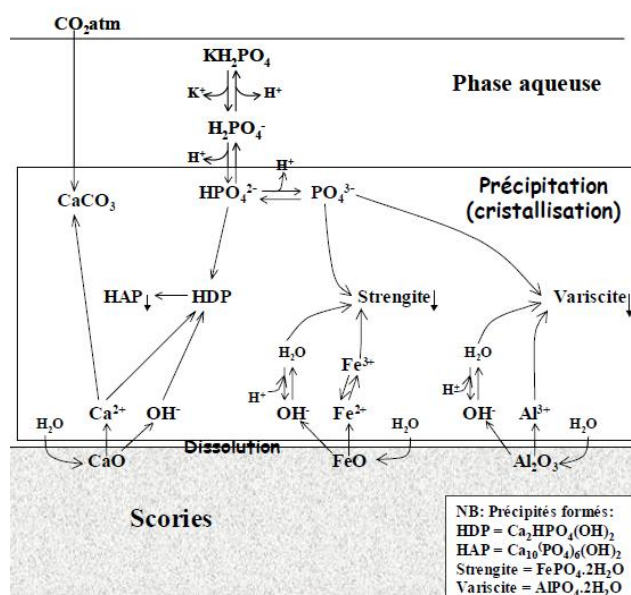


Figure 17 : Mécanismes de précipitation sur les laitiers FAE, « scorie québécois » (Comeau *et al.*, 2006)

#### 4.6.4.2 Précipitation P-Fe

Deux types de précipitation P-Fe peuvent intervenir en solution. La précipitation est dépendante du pH, du composé ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ), du temps de contact entre les ions Fe et P. Généralement, le fer ajouté en solution va s'hydrolyser. Si un composé phosphaté est présent en solution, une réaction aura lieu pour former un précipité P-Fe sinon le composé métallique réagira avec les molécules d'eau pour former un hydroxyde de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . La compétition entre le phosphore et les ions hydroxydes sera régie par le pH. Les diagrammes présentant les phosphates métalliques dans l'eau pure, par exemple  $\text{FePO}_4$ , montrent que les phases solides sont stables à des pH inférieurs à 6.5 (Xue *et al.*, 2009).

La réaction avec le  $\text{Fe}^{2+}$  dépend de la conversion en  $\text{Fe}^{3+}$ , elle-même régie par le pH, la concentration en oxygène dissous et d'inhibiteurs tels que les sulfures et les carbonates.

Des composés P-Fe ont été observés en fonction de diverses conditions d'expérimentations, notamment les conditions rédox du milieu. Le phosphore est retenu par le Fe(III) en condition aérobie alors que dans des conditions anaérobies, la réduction du Fe(III) en Fe(II), plus soluble, est observée. D'après Patrick et Anderson (1981), le potentiel rédox pour réduire le Fe(III) a été évalué selon le pH de la solution : 300 mV pour un pH 5, entre 100 et 300 mV pour un pH 6 et -100 mV pour un pH 8.

Tableau 7 : Différents composés de phosphates de fer

| Précipité | Formule chimique   | Référence bibliographique     |
|-----------|--|-------------------------------|
| Strengite | $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$                       | Stumm <i>et</i> Morgan (1996) |
|           | $\text{Fe}_{2,5}\text{PO}_4 \cdot (\text{OH})_{4,5}$           | Fytianos <i>et al.</i> (1998) |
|           | $\text{Fe}_{1,6}\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot (\text{OH})_{3,8}$ | Fytianos <i>et al.</i> (1998) |
| Vivianite | $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$                                   | Stumm <i>et</i> Morgan (1996) |

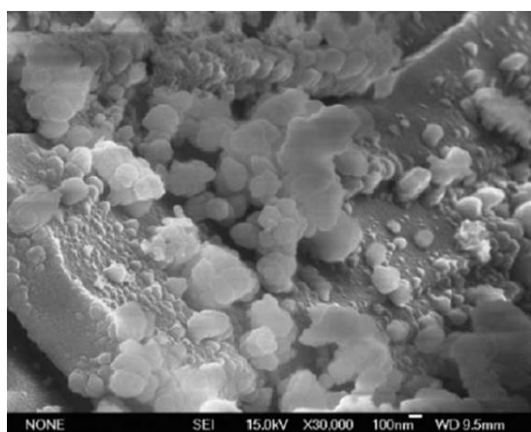


Figure 18 : Précipité de phosphate de fer à la surface d'un laitier "melter" (Pratt *et al.* 2010)

Un précipité de phosphate de fer a été observé sur le filtre garni de laitiers « melter » en Nouvelle-Zélande (Figure 18), en quantité minoritaire par rapport à la fraction de phosphore adsorbée.

#### 4.7 Facteurs de contrôle : échelle laboratoire et pilote

Les mécanismes réactionnels de l'élimination du phosphore par les laitiers FAE sont favorisés par les conditions opératoires dites contrôlées (température, pH d'entrée, concentration en phosphore) dans le cas d'une étude à échelle laboratoire avec l'apport d'un effluent synthétique. En revanche, les conditions opératoires sur une étude à échelle pilote/pleine

échelle sur un filtre réactif type FHSS sont non contrôlées (température, pH d'entrée, concentration d'entrée en phosphore, apport en matière organique). Celles-ci seront présentées avec les conséquences associées sur le traitement du phosphore. Toutefois, des paramètres communs existent quant à la conception de l'installation (nature du matériau, granulométrie) et aux conditions d'expérimentation (temps de séjour hydraulique).

#### **4.7.1 Paramètres contrôlés**

##### *4.7.1.1 Nature du matériau*

L'efficacité d'un laitier peut grandement varier en fonction de sa composition chimique (Lospied, 2003). La teneur en calcium (Vohla *et al.*, 2011) et en fer (Pratt *et al.*, 2010) sont définis comme les éléments responsables de la sorption du phosphore sur les laitiers.

Des précautions doivent néanmoins être prises avant une utilisation pour le traitement du phosphore telles que le stockage avant utilisation. En effet, si le laitier est exposé à l'atmosphère et soumis aux précipitations, la composition chimique du matériau est susceptible de se dégrader (Pratt *et al.*, 2007a), avec notamment un lessivage de la chaux présente à la surface du laitier.

##### *4.7.1.2 Granulométrie*

La granulométrie du laitier influence la réactivité et les mécanismes réactionnels. Une fine granulométrie impliquera une surface d'échange plus élevée. La vitesse de relargage en ion hydroxyde et calcium est alors accélérée pour les matériaux de plus faible granulométrie et peut parfois amener à des problèmes de très haute réactivité amenant à des pH alcalins supérieurs à 10. A terme, ce phénomène peut conduire à un colmatage voire une cimentation du matériau (Comeau *et al.*, 2006). La granulométrie minimale du laitier a été estimée à 5 mm afin d'éviter les éventuels problèmes hydrauliques (Chazarenc *et al.*, 2008).

##### *4.7.1.3 Choix du temps de séjour*

Il est très probable qu'il existe une charge hydraulique optimale pour l'enlèvement du phosphore (Kõiv *et al.*, 2009 ; Vohla *et al.*, 2011) car le temps de contact entre le matériau et l'effluent est un paramètre clé pour la croissance des cristaux d'HAP (Claveau-Mallet *et al.*, 2012). En effet, la vitesse du fluide dans le système influence l'accumulation cristalline et son organisation. Une étude en colonne (Vallet, 2000) sur des laitiers FAE a montré que la durée de vie du matériau est 18 fois plus longue avec un temps de séjour de 9.6 h contre 0.1 h. Une faible charge hydraulique induit alors une meilleure élimination du phosphore (Drizo *et al.*,

2002 ). Un temps de séjour minimum de 24 h a été préconisé pour une étude en colonne (Weber *et al.*, 2007). Les temps de séjour de 1,5 h, 3,8 h et 16,3 h ont été appliqués à des colonnes garnies de laitiers FAE. Contrairement aux temps de séjour de 1,5 et 3,8 h, la saturation du matériau n'a pas encore été observée après 630 jours d'expérimentation pour le temps de séjour le plus long (Claveau-Mallet *et al.*, 2012). Ces études démontrent l'importance d'un temps de séjour minimum, compris entre 16,3 h et 24 h, pour l'élimination du phosphore avec les laitiers FAE par la formation d'HAP.

A pleine échelle, un temps de séjour de 72 h a été appliqué sur un filtre réactif garni de laitiers « melter » (Shilton *et al.*, 2006). Aucune étude n'a été réalisée avec un temps de séjour plus court. Le comportement d'un filtre réactif garni de laitiers et alimenté en effluent secondaire avec un temps de séjour inférieur à 72 h n'a pas encore été exploré.

#### 4.7.2 Paramètres non contrôlés

##### 4.7.2.1 Paramètres physico-chimiques

D'après Xue *et al.*(2009), un pH d'entrée élevé implique plus de charges négatives à la surface du média filtrant et par conséquent, une répulsion plus importante des ions négatifs présents dans la phase liquide (tels les ions phosphates  $P-PO_4$ ). Selon cette étude, la présence importante d'ions  $OH^-$  dans la solution à traiter entraîne une compétition entre  $P-PO_4$  et  $OH^-$  concernant les sites d'adsorption.

En revanche, un pH d'entrée inférieur à 6 permet une accumulation de charges positives à la surface des laitiers et donc une meilleure attraction des ions phosphates (Agyei, 2002). Ce pH faible permet également une meilleure dissolution des métaux en ions métalliques ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ...) dans la phase liquide. Ainsi, il est admis dans un premier temps la réaction d'adsorption du phosphore sur le laitier.

La dissolution de la chaux entraîne une augmentation de pH à la sortie du filtre réactif (dissolution d' $OH^-$  présent à la surface du laitier) et conduit à des conditions favorables à la précipitation/cristallisation de phosphate de calcium.

La mise en place d'un filtre additionnel de tourbe (Claveau-Mallet *et al.*, 2012), l'utilisation de méthodes telles que la dilution, l'aération (Vohla *et al.*, 2011) ou l'injection de  $CO_2$  (Claveau-Mallet *et al.*, 2012) ont été proposées pour tamponner l'augmentation de pH.

Dans le cas de l'utilisation des laitiers « melter » en condition réelle, les conditions physico-chimiques ont été définies en fonction de la rétention du phosphore (Figure 19). En effet, l'élimination du phosphore est optimale dans une eau à un pH d'entrée proche de la neutralité

(entre 4.9 et 6.7) et à un potentiel rédox oxydant (+ 300 mV), favorable aux conditions d'adsorption du phosphore sur les oxydes ferriques (Pratt *et al.*, 2007a).

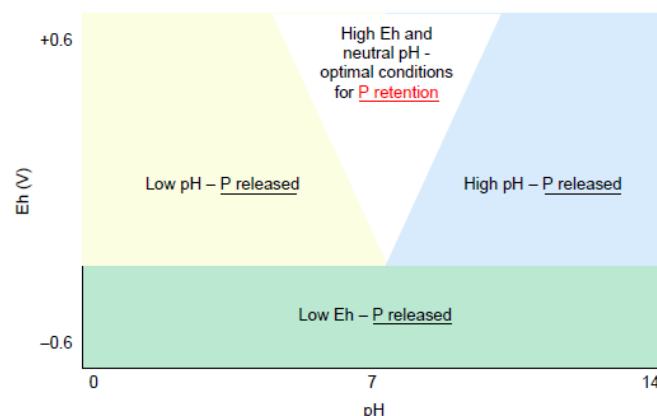


Figure 19 : Conditions optimales de rétention du phosphore dans un filtre réactif composé de laitier "melter" (Pratt *et al.*, 2010)

Lorsque le pH est inférieur à 4.9 et le potentiel rédox de -400 mV, un relargage du phosphore a été observé dû à la dissolution des oxydes de fer. Le phosphore est également libéré des « melter slag » à un pH supérieur à 9.1 car les ions hydroxydes en solutions sont en compétition avec les  $P-PO_4$  sur les sites d'adsorption des oxydes de fer.

#### 4.7.2.2 Température

D'après Agyei (2002), l'adsorption du phosphore augmente avec la température. De plus, l'étude de Shilton *et al.* (2006) montre une variation de l'élimination du  $P_{TOT}$  en sortie de station notamment entre Mars et Septembre de chaque année (hiver dans l'hémisphère sud) pour un temps de séjour constant (Figure 20).

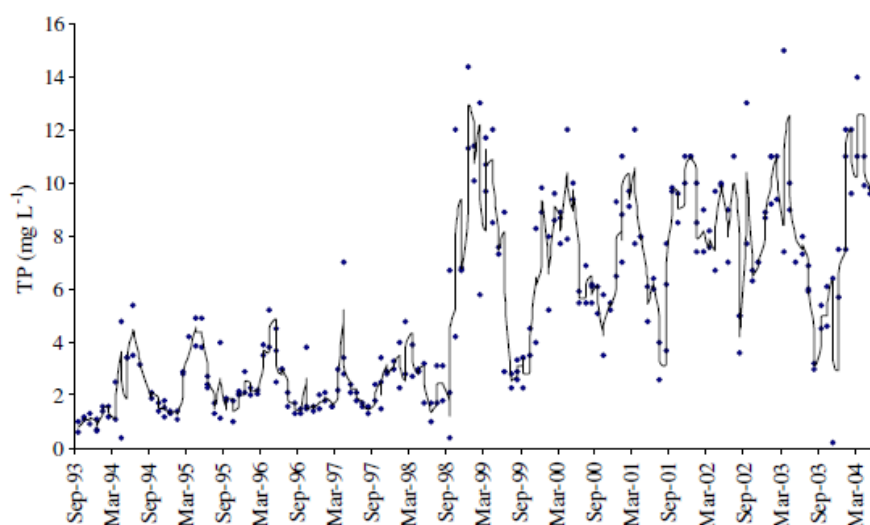


Figure 20 : Suivi de la concentration en  $P_{TOT}$  en sortie d'un filtre garni de laitier « melter » au cours du temps à Waiuku, Nouvelle Zélande (Shilton *et al.*, 2006)



Les températures négatives provoquent sur un dispositif expérimental garnis de laitiers FAE ( $\varnothing$  5-10 mm) une diminution des rendements (Bird *et al.*, 2010). Ce même auteur propose l'installation d'une protection au-dessus du filtre de manière à protéger le matériau des faibles températures. Actuellement, aucune étude n'a été réalisée pour déterminer la charge hydraulique optimale en fonction des effets saisonniers et de la température.

#### 4.7.2.3 *Equilibre calco-carbonique*

L'eau met en présence un équilibre chimique entre les bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ), les carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), l'acide carbonique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) générant des phénomènes de précipitation ou de dissolution suivant l'équilibre calco-carbonique de la solution. Ces interactions vont avoir un rôle important sur des matériaux calciques et sur l'indice de saturation (IS) de l'eau.

Un IS négatif caractérise une eau agressive vis-à-vis de la calcite qui se dissout et positif une eau entartrante avec la formation d'un précipité de  $\text{CaCO}_3$ .

#### 4.7.2.4 *Matière organique*

La matière organique va ralentir les processus physico-chimiques entre le laitier et le phosphore par des processus d'immobilisation et de minéralisation. La biomasse présente à la surface des matériaux risque de ne pas rendre accessible les réactions de surface comme l'adsorption et la précipitation hétérogène.

La limite du système repose sur le colmatage par les solides (MES) (Weber *et al.*, 2007). Cette observation a été réalisée suite à la comparaison des performances épuratoires de deux filtres garnis de FAE alimentés en effluent réel, avec et sans prétraitement (fosse toutes eaux). Le colmatage sur les filtres sans prétraitement a été observé après 169 jours tandis que l'utilisation d'un prétraitement a permis de poursuivre l'expérimentation jusque 259 jours. D'autre part, la forte teneur en matière organique et en  $\text{DBO}_5$  dans les eaux usées résultent en des conditions réductrices (Pratt *et al.*, 2007) et a pour conséquence un relargage du phosphore en solution.

### 4.8 **Hydrodynamique en flux saturé**

Les performances de traitement et l'efficacité des réactions chimiques au sein d'un filtre réactif sont affectées par les caractéristiques hydrauliques du système. Dans cette partie sont présentées les méthodologies de mesure de l'écoulement dans les filtres réactifs à flux saturé analogue à un FHSS.



La méthode utilisée couramment par les scientifiques dans le domaine des marais artificiels, et plus précisément les FHSS, pour apprécier les caractéristiques hydrauliques d'un procédé est l'usage d'un traceur inerte (Headley *et* Kadlec, 2007). Cette technique permet d'estimer la variation des performances d'écoulement en fonction du temps lié au vieillissement de l'installation, l'effet de saisonnalité, afin de proposer des modèles d'écoulement.

Les FHSS sont généralement modélisés à partir de modèles d'écoulement non idéaux, caractéristique d'un réacteur hétérogène. La simulation est ensuite réalisée à partir de l'intégration d'équations caractéristiques d'écoulement couplée à une approche numérique de type « éléments finis ».

#### 4.8.1 Hydraulique

L'élimination des polluants dans un marais artificiel est dépendante de diverses interactions entre le matériau, l'atmosphère, les eaux à traiter, etc. Les courts-circuits et volumes morts présents dans le système auront une conséquence directe sur le temps de contact polluant-matériau et sur la vitesse du fluide, ce qui impacte directement les performances épuratoires.

Le **temps de passage**  $\tau$  de l'eau à travers un FHSS est défini par :

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad \text{Équation 17}$$

V : Volume utile du filtre (L)

Q : Débit volumique moyen journalier (L.j<sup>-1</sup>)

Le volume utile du filtre prend en compte la porosité du filtre ( $\varepsilon$ ). Ce paramètre est toujours mesuré lors du démarrage de l'installation. Le **temps de séjour**  $t_s$  peut être plus court que le temps de passage par la présence de zones mortes, ou dans certains cas plus long à cause de courts circuits ou de variations de débits. Les paramètres climatiques (évapotranspiration et précipitation) peuvent également influencer sur le temps de séjour. L'évapotranspiration, agissant sur les performances épuratoires, entraîne des pertes d'eau dans les filtres réactifs et augmente le temps de passage (Kadlec *et* Wallace, 2008).

Le dimensionnement d'un FHSS est régi par la loi de Darcy. La conductivité hydraulique est initialement dépendante de la granulométrie du matériau sélectionné. Au cours du temps, un biofilm se forme à la surface du média, ce qui réduit la conductivité hydraulique. De plus, la formation de biomasse n'est pas identique le long du filtre, et généralement plus importante

en entrée. Le taux de biomasse accumulée dépend de deux facteurs : la charge organique sur la surface transversale du lit et la granulométrie du média (Kadlec *et* Wallace, 2008). Ceci explique l'utilisation d'un média dont la granulométrie est plus large en tête de filtre. Le gradient hydraulique du FHSS est gouverné par la conductivité hydraulique du lit et la vitesse du fluide.

$$Q = \frac{A}{K_s} \frac{dH}{dL} \quad \text{Équation 18}$$

Q = Débit volumique ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

A = H . Ia = Aire de la section transversale ( $\text{m}^2$ )

H = Hauteur d'eau dans le filtre (m)

Ia = Largeur du filtre (m)

Ks = Conductivité hydraulique à saturation du matériau ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

dH / dL = gradient hydraulique (m/m) ou pente de la ligne d'eau

La géométrie du système est un facteur influent sur les performances hydrauliques et est caractérisée par la distribution/évacuation des effluents et la profondeur (Headley *et* Kadlec, 2007). Person *et al.* (1999) ont souligné l'importance de la distribution de l'effluent en entrée d'un système sur toute la section transversale. Plusieurs points d'alimentation sont préférables à un seul afin d'éviter les phénomènes de court-circuit. Un même raisonnement doit être appliqué pour la récupération des effluents en sortie du système via un gabion de récupération.

Généralement, les géométries allongées (rapport  $2 < L/l < 3$ ) ou les systèmes à chicanes permettent d'obtenir les meilleures efficacités hydrauliques (0,9 et 0,76 respectivement). La géométrie des filtres de type allongée (ratio :  $L = 2 \times l$ ) est considérée parmi les plus efficaces pour des marais artificiels (Person *et al.*, 1999).

$$\lambda = Ve \cdot \left(1 - \frac{1}{N_{TIS}}\right) = \left(\frac{t_s}{\tau}\right) \left(1 - \frac{t_s - t_{\max}}{t_s}\right) = \frac{t_{\max}}{\tau} \quad \text{Équation 19}$$

$\lambda > 0,75$  caractérise une bonne efficacité hydraulique

Ve : fraction de volume effectif (-)

$N_{TIS}$  : nombre de RPA identiques en série du modèle RCPA (-)

$t_{\max}$  : temps observé lorsque la courbe réponse atteint son maximum (j)

$t_s$  : temps de séjour (j)

$\tau$  : temps de passage (j)

La profondeur d'écoulement est également un paramètre influent. Des études ont déjà été réalisées (Weaver *et al.*, 2003 ; García *et al.*, 2004) alors que d'autres sont encore en cours sur cette thématique (Nivala *et al.*, 2011). Une meilleure répartition du traceur pour une profondeur de filtre de 25 cm par rapport à 40 cm a été notée. L'augmentation de la profondeur d'un filtre entraîne une réduction de mélange et des écoulements préférentiels en surface.

#### **4.8.2 Traceur hydraulique et modélisation**

La Distribution des Temps de Séjour (DTS) est une caractéristique basique des propriétés hydrauliques d'un marais artificiel qui décrit le temps de séjour du fluide dans le système considéré. La DTS effective est déterminée par la combinaison d'un traçage hydraulique et d'un modèle mathématique.

Les modèles utilisés pour décrire la DTS dans les FHSS sont des concepts développés en ingénierie chimique (Levenspiel, 1972). Différents régimes d'écoulements ont été développés dont :

- Les écoulements idéaux
  - Le réacteur piston (RP)
  - Le réacteur parfaitement agité (RPA)
- Les écoulements non idéaux
  - Les réacteurs en cascade parfaitement mélangé (RCPA)

##### *4.8.2.1 Traçage hydraulique*

La méthode d'injection par impulsion est généralement employée pour la détermination de la DTS afin d'apprécier le comportement hydraulique des réacteurs (Headley *et* Kadlec, 2007). La méthode d'injection par impulsion est la plus utilisée, car peu coûteuse par rapport à la méthode d'injection par échelon. Le choix du traceur est effectué selon divers critères : la forte solubilité dans l'eau, l'absence de réaction chimique dans le système (inerte et conservatif), la faible concentration dans le milieu naturel, le coût du réactif et de l'analyse, la toxicité (Whitmer *et al.*, 2000). Le pourcentage de récupération du traceur doit être supérieur à 80 % (Headley *et* Kadlec, 2007).

Les trois traceurs les plus utilisés pour l'étude de l'hydrodynamique d'un marais artificiel sont le cation lithium, l'anion bromure et les colorants fluorescents (Headley *et* Kadlec, 2007). Cependant, les sels de lithium et de bromure sont les plus utilisés en raison du faible coût, de la biodégradation nulle et de la facilité d'analyse (Whitmer *et al.*, 2000). Le choix du traceur

se porte de manière générale vers le lithium car les concentrations naturelles dans l'environnement sont très faibles contrairement aux bromures (Headley *et* Kadlec, 2007). La rhodamine WT a également été utilisée dans les marais artificiels mais reste dépendante de nombreux paramètres : température, pH, biodégradation, adsorption sur les solides (Smart *et* Laidlaw, 1977).

#### 4.8.2.2 Ecoulements idéaux : réacteur piston et réacteur parfaitement agité

Dans un RP, la vitesse du fluide est supposée être constante à travers toute la section de passage (Figure 21). L'eau circule de manière uniforme de l'entrée vers la sortie, c'est-à-dire que toutes les particules ont le même temps de séjour ( $t_s$ ).

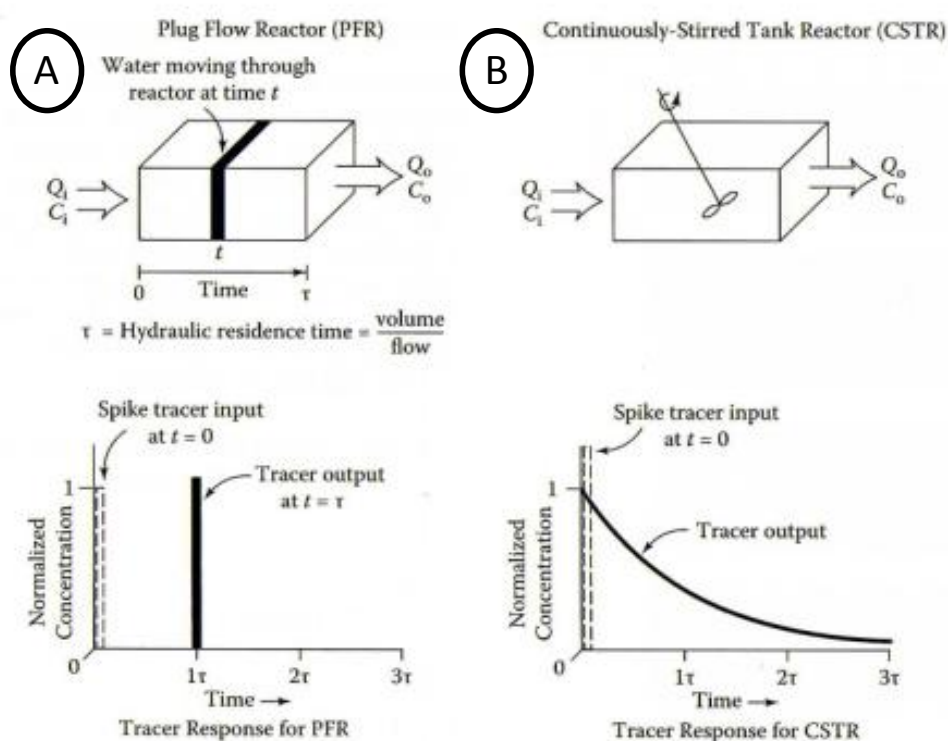


Figure 21 : Réponse à une injection impulsion d'un traceur inerte pour des réacteurs idéaux (A : RP; B : RPA) (Kadlec *et* Wallace, 2008)

Dans le RPA, les particules entre dans le système et sont instantanément dispersées dans la totalité du réacteur. Les particules sortent du réacteur en fonction de leur population statistique (Metcalf *et* Eddy, 1991).

#### 4.8.2.3 Ecoulements non idéaux : réacteurs en cascade parfaitement agité

Dans de précédentes études, Kadlec (1999) a démontré que les marais artificiels à flux saturé étaient régis par des modèles non idéaux. En effet, le mélange et la dispersion sont observés

dans les FHSS mais la présence des rhizomes crée des chemins préférentiels (Lierh *et al.*, 2000). Ce phénomène produit une distribution supplémentaire du passage de l'eau au sein du massif qui peut être représenté sous forme de plusieurs réacteurs en série. Le RCPA, modèle simple et représentatif du FHSS, est donc largement utilisé par la communauté scientifique des marais artificiels.

Le modèle RCPA définit un nombre de réacteurs ( $N_{TIS}$ ) en série de tailles égales et parfaitement mélangés ( $R_1, R_2, \dots, R_N$ ) (Figure 22). La réponse de la série de réacteurs est calculée par un bilan massique dynamique du traceur injecté dans le système dont la concentration est suivie dans le temps à la sortie.

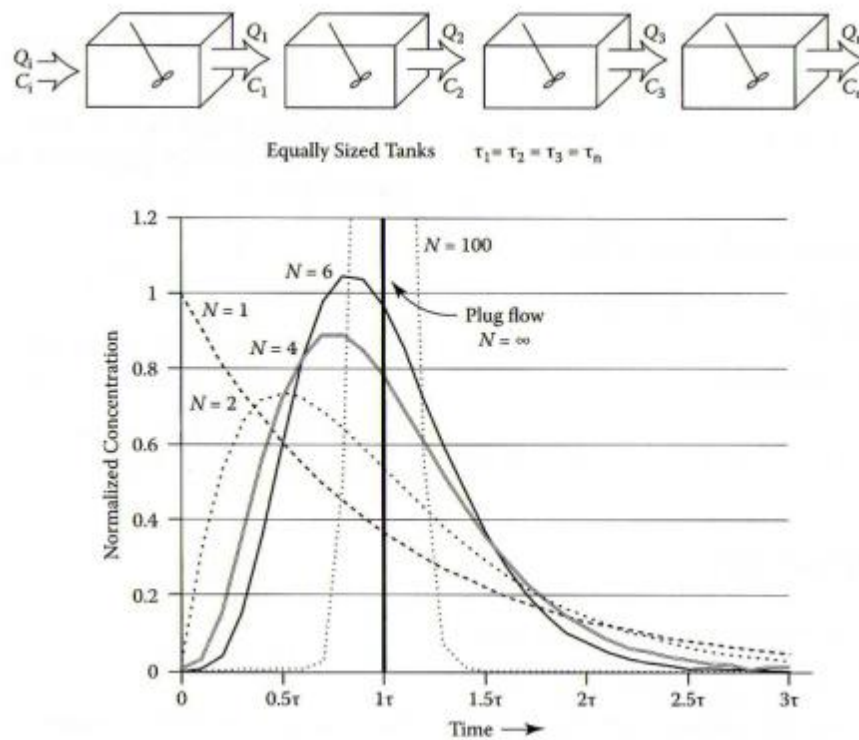


Figure 22 : Réponse à une injection impulsion d'un traceur inerte en fonction du nombre de RPA (Kadlec et Wallace, 2008)

Pour une injection impulsion, la fonction  $E(t)$  est calculée comme suit :

$$E(t) = \frac{QC(t)}{\int_0^{\infty} QC(t)dt} \quad \text{Équation 20}$$

$E(t)$  : fonction DTS ( $j^{-1}$ )

$C(t)$  : concentration en traceur à la sortie au temps  $t$  ( $mg.L^{-1}$ )

$t$  : temps ( $j$ )

Le numérateur correspond à la masse du traceur dans le filtre au temps  $t$  après injection et le dénominateur la masse totale de traceur injectée. Si le débit est constant, l'Equation 21 est simplifiée comme suit :

$$E(t) = \frac{QC(t)}{\int_0^{\infty} QC(t)dt} = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad \text{Équation 21}$$

Si le nombre de réacteurs en série est égal à 1, le système est caractéristique d'un réacteur parfaitement mélangé et si  $N_{TIS} = \infty$ , à un réacteur piston. Si tous les réacteurs ont un volume égal, le temps de séjour du traceur est égal à  $t_s = N_{TIS}T_1$ . Levenspiel (1972) a défini la fonction de transfert du modèle du RCPA suivante :

$$E(t) = \frac{N_{TIS}^{N_{TIS}} t^{N_{TIS}-1}}{\tau^{N_{TIS}} (N_{TIS} - 1)!} \exp\left(-\frac{N_{TIS} t}{\tau}\right) \quad \text{Équation 22}$$

$\tau$  : temps de passage dans les  $N$  réacteurs (j)

$N_{TIS}$  : nombre de réacteurs en série

La confrontation des courbes théoriques et expérimentales permet de valider la modélisation en RCPA. Il est alors possible d'appliquer la relation de Bailey et Ollis de l'Equation 23 si  $Pe > 4$ , la déduction du nombre de réacteurs identiques parfaitement agités en série est :

$$\frac{1}{N} = \frac{2}{Pe} \left(1 - \frac{1}{Pe}\right) \quad \text{Équation 23}$$

D'autres modèles existent comme le RCPA avec volume mort ou le réacteur mixte RP-RPA, développés par Levenspiel (1972) mais ne sont pas développés dans cette partie.

#### 4.8.2.4 Cinétique d'élimination du 1<sup>er</sup> ordre

Une équation largement utilisée pour étudier les cinétiques d'élimination de la matière organique et des nutriments correspond au modèle cinétique du 1<sup>er</sup> ordre PkC\* (Kadlec *et* Wallace, 2008). Ce modèle couple le modèle hydraulique du réacteur en série (RCPA) utilisant un paramètre de relaxation  $P_{TIS}$  ( $P_{TIS} < N_{TIS}$ ), prenant en compte les effets saisonniers. La valeur  $N_{TIS}$  est généralement déterminée à l'issu d'un traçage hydraulique avec un traceur inerte. Cependant, le mélange de forme azotées ( $N_{TOT}$ ) ou phosphorées ( $P_{TOT}$ )

présent dans un effluent domestique entraîne inévitablement une réduction de la valeur  $N_{TIS}$  en lien avec les processus physique, chimique et biologique intervenant dans un marais artificiel. De ce fait, le paramètre  $P_{TIS}$  utilisé dans le modèle cinétique  $PkC^*$  d'élimination des nutriments est toujours inférieur à  $N_{TIS}$ .

Pour un débit constant (évapotranspiration et précipitation nulles), la relation est la suivante :

$$\left( \frac{C - C^*}{C_i - C^*} \right) = \frac{1}{(1 + k / P_{TIS} Q)^{P_{TIS}}} \quad \text{Équation 24}$$

$C$  : concentration à l'instant  $t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$C^*$  : concentration résiduelle mesurée en sortie du marais artificiel ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$C_i$  : concentration initiale ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$k$  : constante du 1<sup>er</sup> ordre ( $\text{m.an}^{-1}$ ),

$P_{TIS}$  : nombre apparent de RPA,

$Q$  : débit journalier ( $\text{m.an}^{-1}$ ).

### 4.8.3 Conclusion

La détermination du comportement hydraulique à partir de traçages réalisés au cours du temps sur des filtres réactifs permet la détermination de paramètres influents sur les performances épuratoires tels que l'efficacité hydraulique, le pourcentage de volumes morts ou courts circuits. Ces considérations sont importantes pour l'amélioration du design du filtre réactif. Par ailleurs, la confrontation des données expérimentales avec des modèles hydrauliques sont réalisés. Ces modèles hydrauliques sont généralement couplés avec des modèles cinétiques du 1<sup>er</sup> ordre, comme le modèle  $PkC^*$ . Dans ce cas, la prédiction du fonctionnement d'un FHSS peut être abordée et utilisée en tant qu'outil de dimensionnement en fonction de l'abattement en polluant souhaité, des variations saisonnières, etc.

L'utilisation de matériaux réactifs sous-entend également une saturation du matériau en phosphore à plus ou moins long terme. La régénération ou revalorisation du matériau saturé doivent être évaluées pour définir les coûts de traitement et de renouvellement d'un filtre réactif.

## 4.9 Régénération et revalorisation des laitiers saturés en phosphore

### 4.9.1 Régénération

Les méthodes de régénération recensées sur les laitiers FAE sont présentées dans le *Tableau 8*. Les techniques de régénération employées sur les laitiers saturés en phosphore ont été réalisées à la suite d'une étude en colonne alimentée en effluent synthétique (Drizo *et al.*,

2002) et à la suite du traitement à pleine échelle sur le site de Waiuku en Nouvelle-Zélande (Pratt *et al.*, 2009).

Les techniques de régénération des laitiers par des techniques physiques n'ont pas fourni de résultats satisfaisants. Le traitement chimique avec un faible pH ou un faible potentiel rédox semble régénérer le matériau (Pratt *et al.*, 2011). Cependant, le test de régénération a été mené en batch et n'est pas représentatif des conditions réelles. Etant donné les conditions rédox pour régénérer les capacités d'élimination en phosphore du laitier, Pratt *et al.*, (2011) proposent une alimentation du site à pleine échelle avec un effluent provenant d'un lagunage anaérobie.

**Tableau 8: Technique de régénération des laitiers après saturation en phosphore**

| Auteur                           | Technique   | Méthode d'évaluation | $\tau$ (h)               | Effluent (concentration en P) | Rendement épuratoire (% P)  |
|----------------------------------|---|----------------------|--------------------------|-------------------------------|---|
| <b>Drizo <i>et al.</i>, 2002</b> | Séchage à l'air libre pendant 4 semaines                                  | Colonne              | 8,2                      | synthétique (400 mg P.L-1)    | 74% pendant 124 jrs   |
| <b>Pratt <i>et al.</i>, 2009</b> | Séchage à l'air libre pendant 4 semaines                                  | Colonne              | 12                       | effluent réel de lagune       | 12 % en moyenne pendant 60 jrs                                      |
|                                  | Criblage à 75 $\mu$ m pendant 10 min                                      |                      |                          |                               | 29 % en moyenne pendant 233 jrs                                     |
|                                  | Broyage au marteau - Matériau divisé par 4                                |                      |                          |                               | > 20 % pendant 20 jrs puis diminution rapide                        |
| <b>Pratt <i>et al.</i>, 2011</b> | Traitement HCl (1M) et Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1M) | Essai batch          | 12 h de temps de contact | effluent réel de lagune       | 100 % (HCl) - 90 % (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) |

#### 4.9.2 Revalorisation en amendement agricole

Les premières études sur la réutilisation des laitiers en agriculture ont été réalisées en 1928 avec des laitiers CO grâce à la teneur en silicate de calcium et magnésium en remplacement de la chaux comme source de calcium (White, 1928). En 1998, l'association nationale des laitiers aux USA a publié un rapport sur 45 laitiers FAE concernant les risques environnementaux et humains pour une utilisation en amendement agricole. Les résultats ont montré que les métaux présents dans les laitiers n'étaient pas lessivés dans les sols, sans risque pour la faune et la flore (Wintenborn *et* Green, 1998).

L'utilisation a jusqu'alors été réalisée avec des laitiers bruts de production. Ensuite, l'utilisation de laitiers saturés en phosphore en tant que fertilisant a été démontrée. Johansson



*et Hylander (1998)* ont effectué des extractions chimiques sur 10 matériaux réactifs dont des laitiers CO qui avaient été précédemment utilisés en colonne pour le traitement du phosphore. L'étude a porté sur le phosphore bio-disponible. Le laitier de large granulométrie a montré le plus de phosphore biodisponible (40 %), provenant des liaisons P-Ca. D'autres expériences ont été menées sur des cultures d'orges en pot avec des laitiers CO saturés en phosphore (*Hylander et Siman (2001), Hylander et al. (2006)*). Il a été démontré une solubilisation du phosphore pour les besoins de la plante.

#### **4.9.3 Revalorisation en technique routière**

L'utilisation de scories FAE en tant que matériau de construction a été envisagée à l'aide d'essais relatifs aux résidus industriels inorganiques non dangereux à travers un schéma décisionnel édité par le Ministère de l'Environnement du Canada (*Comeau et al., 2006*). Il apparaît que les scories brutes répondent aux critères de conformité de catégorie III, caractéristique d'un usage en réfection de chemin (couche de fondation et routes non asphaltées). Par conséquent, l'hypothèse d'une utilisation des scories saturées en phosphore dans des chemins de réfection (catégorie III au Canada) a été émise sans tests à l'appui.

En France, un guide méthodologique élaboré par le SETRA (Service d'études sur les transports, les routes et leur aménagement) en 2011 (*Chateau et al., 2011*) a pour objectif de fournir une démarche d'évaluation de l'acceptabilité environnementale de coproduits industriels destinés à être utilisés en technique routière sur le territoire français.

Les usages routiers envisagés sont divers :

- Usage en sous-couche de chaussée ou d'accotement, revêtus : remblai, couche de forme, couche de fondation, couche de base.
- Usages en remblais technique connexe à l'infrastructure routière ou en accotement.

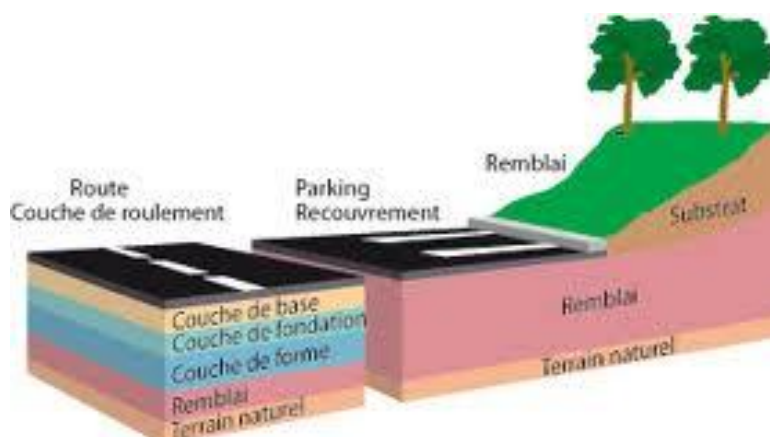


Figure 23: Coupe transversale d'une structure routière (site internet Centre National du Recyclage, [www.cercle-recyclage.asso.fr](http://www.cercle-recyclage.asso.fr))

Il s'agit de s'assurer au préalable que le matériau remplit une fonction utile, à savoir la conformité des normes de spécifications d'usage en vigueur en termes de caractéristiques mécaniques, géotechniques et hydrauliques (Coefficient de Los Angeles, Micro-Deval, Optimum Proctor, potentiel d'expansion à la vapeur).

L'objectif est de démontrer, pour l'usage routier envisagé, que les émissions des coproduits industriels sont compatibles avec le respect des objectifs de qualité des eaux retenues (*Annexe 5*). Au final, trois niveaux d'investigations permettent de graduer l'effort de démonstration en fonction du risque que présentent les matériaux concernés vis-à-vis de l'environnement :

- Niveau 1 : réalisation d'essais de lixiviation et d'analyses en contenu total selon la norme NF EN 12457-2 (NF EN 12457-4 tolérée si le matériau nécessite une réduction granulométrique). Si les résultats obtenus sont inférieurs ou égaux aux valeurs limites proposées, l'acceptabilité en technique routière est validée pour les usages routiers non revêtus ou non recouverts (couche de roulement, sous couche de chaussée ou d'accotement, système drainant, remblai non recouvert). Cependant, dans le cadre d'un contrôle de conformité, une procédure d'assurance qualité est à formaliser et à mettre en œuvre pour s'assurer du respect dans le temps des valeurs limites.
- Niveau 2 : réalisation d'essais de percolation NF CEN / TS 14405. Si la moyenne des résultats des essais de percolation obtenus sont inférieurs aux valeurs limites, l'acceptabilité en technique routière est validée pour l'ensemble des utilisations : « sous couche de chaussée ou d'accotement revêtus » ou « remblais technique ou

accotement recouverts ». Cependant, une procédure d'assurance qualité est à formaliser comme dans le niveau 1 dans le cadre d'un contrôle de conformité.

- Niveau 3 : production d'une étude spécifique sur l'altération du matériau et l'émission de polluants (NF EN 12920 + A1), du devenir des polluants dans le sol et la nappe.

#### **4.9.4 Conclusion**

Des études prometteuses ont été réalisées que ce soit pour la régénération ou la revalorisation des laitiers saturés en phosphore. L'innocuité environnementale du matériau réactif saturé en phosphore, et notamment la lixiviation du phosphore vers le milieu naturel doit être caractérisée.

## **5 CONCLUSIONS MAJEURES DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Cette synthèse bibliographique a permis de poser le contexte réglementaire et l'état actuel du parc français concernant les marais artificiels adaptés aux petites collectivités. Tout d'abord, les rejets en azote et en phosphore sont responsables des problèmes d'eutrophisation des eaux de surface de la majorité du territoire français. Puis la filière française des marais artificiels a montré ses limites vis-à-vis du traitement de ces nutriments.

A l'heure actuelle, les techniques extensives couramment employées ne sont plus suffisantes pour répondre à la nouvelle réglementation LEMA prévue d'ici 2015. Plusieurs techniques intensives sont déjà employées pour traiter la pollution azotée et phosphorée. La synthèse de ces procédés a été développée et il en ressort des inconvénients en termes de :

- Coût d'investissement,
- Emprise au sol.

Pour répondre à ces nouveaux objectifs de traitement, la conservation de la filière française des marais artificiels pour le traitement de l'azote semble être adaptée. L'ajout d'une couche saturée dans le fond du 1<sup>er</sup> étage de traitement couplée à une recirculation apparaît être la solution la plus appropriée.

Pour le phosphore, l'utilisation du laitier FAE, largement produit en France et actuellement revalorisé en technique routière, constitue une voie de traitement intéressante. De plus, les caractéristiques physico-chimiques du laitier FAE (présence de Ca et Fe), la revue de littérature des études menées sur les colonnes de laboratoire/échelle pilote/pleine échelle ont

conforté ce choix. L'utilisation de ce matériau réactif dans un filtre horizontal sur un 3<sup>ème</sup> étage de traitement est donc envisagée sur ces critères économiques et environnementaux.

Au regard de ces conclusions majeures, ce travail de thèse a pour objectif d'étudier des dispositifs de traitement en condition réelle afin :

- (i) D'optimiser la dénitrification sur le 1<sup>er</sup> étage de traitement d'une filière française classique,
- (ii) De piéger le phosphore avec des matériaux réactifs.
  - D'évaluer la capacité maximale d'accumulation des matériaux,
  - De confronter les travaux réalisés à l'échelle laboratoire/pilote,
  - De concevoir un outil d'aide ou dimensionnement.



# CHAPITRE II : OPTIMISATION DU TRAITEMENT DE L'AZOTE SUR LE 1<sup>ER</sup> ETAGE D'UNE FILIERE FRANÇAISE : UTILISATION D'UN MEDIA SATURE ET DE RECIRCULATION

## 1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, les performances épuratoires en période printanière et estivale d'un FFV planté de *Phragmites australis* situé au 1<sup>er</sup> étage d'une filière classique française seront évaluées. Cette étude, réalisée à échelle pilote avec une alimentation en effluent réel, vise à étudier pour des charges hydrauliques ( $> 18 \text{ cm.j}^{-1}$ ) et organiques ( $> 150 \text{ g DCO.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) proches de la réalité la combinaison d'un média saturé en eau dans la partie drainante et d'une recirculation des effluents traités pour améliorer les rendements épuratoires en azote total.

Cette étude constitue un travail préliminaire à la mise en place de procédés à pleine échelle.

La description de la filière classique française a été présentée dans la synthèse bibliographique. Les rendements épuratoires des deux étages verticaux de cette filière respectent l'Arrêté du 22 juin 2007 et les concentrations de sortie exigées par la norme de rejet D4 ( $35 \text{ mg MES.L}^{-1}$ ;  $25 \text{ mg DBO}_5.\text{L}^{-1}$ ;  $125 \text{ mg DCO.L}^{-1}$ ). De plus, les conditions aérobies assurent une nitrification d'environ 60 % sur le 1<sup>er</sup> étage et de plus de 90 % sur la filière complète ( $< 15 \text{ mg TKN.L}^{-1}$ ) (Molle *et al.*, 2005 ; Paing *et al.*, 2006). En revanche, cette filière est beaucoup moins efficace en ce qui concerne l'élimination des nitrates et particulièrement sur la réaction de dénitrification. La conséquence des rejets en nitrate se traduit par la modification/dégradation des écosystèmes et d'un surdéveloppement algal des eaux de surface du territoire français. En ce sens, la loi LEMA du 30 décembre 2006 vise une réduction de la pollution azotée d'ici 2015 pour les stations d'épuration de capacités inférieures à 2000 EH suite aux problèmes d'eutrophisations des milieux aquatiques. La concentration en azote exigée en sortie de ces systèmes est variable et dépend d'un arrêté préfectoral suite à l'étude d'impact du milieu récepteur.

Des filières intensives (FFV aéré, « Fill & Drain ») ou extensives (combinaison d'un/plusieurs FFV avec un FHSS) ont été évoquées dans la partie bibliographique comme procédés pouvant améliorer ces performances épuratoires en nitrate. Cependant, ces filières présentent les désavantages suivants :

- (i) une consommation énergétique élevée dans le cas des filières intensives (Nivala *et al.*, 2011),
- (ii) une emprise au sol importante et des limites sur le traitement (carence en carbone organique) lors de la combinaison de FFV et FHSS (Paing *et al.*, 2011).

A ce jour, l'utilisation d'une couche saturée en eau dans la partie drainante d'un FFV pour améliorer la dénitrification reste peu étudiée (Langergraber *et al.*, 2009). Cette amélioration permet de maintenir un écoulement gravitaire, de conserver un dimensionnement comparable au 1<sup>er</sup> étage de la filière française et d'atteindre un rendement en azote total de 50 %.

En outre, l'emploi de la recirculation des effluents traités en tête d'un FFV a été étudié au Danemark (Brix *et* Arias, 2005) et plus récemment en France (Prost-Boucle *et* Molle, 2012). Il en ressort de ces études que la recirculation entraîne la dilution de l'effluent d'entrée. L'élimination de la pollution particulaire, carbonée et également la réaction de nitrification sont optimisées. L'étude française montre qu'un seul étage de FFV garni de gravier muni d'une recirculation à 100 % permet d'atteindre la norme de rejet de l'Arrêté du 22 juin 2007 et une concentration inférieure à 30 mg NTK.L<sup>-1</sup>.

Enfin, aucune étude n'a été menée au jour d'aujourd'hui en France sur un FFV saturé muni d'une recirculation des effluents. Des résultats prometteurs, avec des rendements en azote total de 70 % et plus, ont été recensés à l'international dans le *Tableau 4* (Laber *et al.*, 1997 ; Kantawanichkul *et al.*, 2003). Seuls Kantawanichkul *et al.*, (2003) se sont intéressés à l'influence de la recirculation d'un FFV saturé sur les performances épuratoires en azote total pour le traitement d'effluent porcin.

Par conséquent, nous nous proposons dans ce chapitre d'évaluer sur le premier étage d'une filière française classique :

- (i) L'effet de la couche saturée en eau en fond d'un FFV sur les performances épuratoires en azote en testant deux hauteurs différentes de saturation à 20 cm et 40 cm ce qui représente 19 % et 38 % de la hauteur totale du média respectivement,

- (ii) L'effet de la recirculation d'une partie des effluents (50 %, 100 %, 150 %) sur les performances épuratoires globales des FFV.

Parallèlement aux performances épuratoires, l'activité biologique a été suivie à l'aide de sondes à  $O_2$  pour mieux comprendre les mécanismes épuratoires et notamment l'effet des périodes d'alimentation et de repos.

La finalité de cette étude a été de définir le meilleur paramétrage en termes de hauteur de couche saturée et de ratio de recirculation sur un seul étage de traitement afin d'optimiser l'élimination de l'azote total.

## 2 MATERIELS ET METHODES

### 2.1 Filtres expérimentaux

#### 2.1.1 Site expérimental

Deux pilotes de type FFV (FFV1 et FFV2) plantés de *Phragmites australis* (Figure 24) ont été installés dans l'enceinte de la station d'épuration du hameau de l'Encloître (Annexe 6) située à Beaumont-la-Ronce (Dépôt 37, France) et mise en service en 2002. Celle-ci est constituée d'un filtre à sable précédé d'une fosse toutes eaux d'une capacité de 60 EH ( $9 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ ,  $4 \text{ kg DBO}_5 \cdot \text{j}^{-1}$ ). La facilité à moduler la station d'épuration existante en station expérimentale pilote a conforté le choix du lieu de l'implantation des FFV.



Figure 24: Photographie des filtres FFV1 et FFV2 du site de l'Encloître prise en Juillet 2011

#### 2.1.2 Structure des FFV

Les pilotes ont été conçus à partir de cuves rectangulaires en polyester (Figure 25 et Figure 27) d'un volume de  $3 \text{ m}^3$  ( $L = 2 \text{ m}$ ,  $l = 1,25 \text{ m}$ ,  $H = 1,2 \text{ m}$ ) munis de deux drains d'aération ( $\emptyset$



100 mm) reliés à l'atmosphère, l'un au niveau dit intermédiaire à 40 cm du fond de la cuve et le second dans la partie drainante. La hauteur des filtres de 1,2 m a permis le garnissage en matériau sur une hauteur de 1,05 m, ce qui est légèrement supérieure au 1<sup>er</sup> étage d'une filière classique française comprise entre 0,7 et 0,8 m. La hauteur de revanche de 15 cm permet l'accumulation de la matière particulaire en surface du massif filtrant. Une canalisation de mise en charge ( $\varnothing$  100 mm) a permis de maintenir le filtre saturé en eau sur deux niveaux : 20 cm et 40 cm. Les pilotes ont été installés à l'extérieur et enterrés pour se rapprocher des conditions réelles.

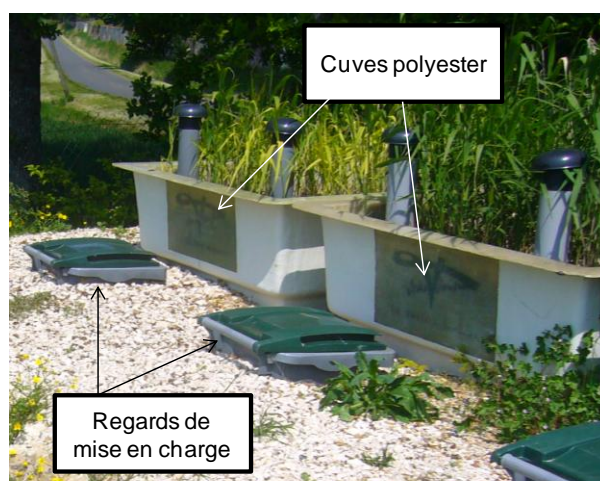


Figure 25: Photographie des FFV et des regards de mise en charge placés en sortie

### 2.1.3 Matériaux de garnissage

Le garnissage des deux unités pilotes est identique. La Mayennite® (Figure 26) et le calcaire ont été utilisés en média de filtration. La Mayennite® est un schiste ardoisier expansé à 1130 °C issue de la carrière des Granulats Expansés de Mayenne (Villepail, Dept 53, France). Les caractéristiques physiques (des différents fuseaux granulométriques) et chimiques du matériau sont disponibles sur le site <http://gem.xper.net/>. La Mayennite® a été choisie pour sa macroporosité, trois fois plus élevée qu'un gravier siliceux, qui permet d'augmenter la densité en microorganismes (Prigent *et al.*, 2012).

Les granulats de calcaire proviennent de la carrière d'Ampilly (Ampilly, Dept 37, France). Ce matériau est utilisé pour tamponner le pH de l'effluent à l'issue de la nitrification des effluents. L'intérieur des FFV se compose d'une couche de Mayennite® 2 - 4 mm en surface sur 35 cm pour la rétention des matières particulaires. Les couches suivantes sont composées de 15 cm de Mayennite® 4 - 10 mm puis de calcaire 10 - 20 mm.



Figure 26 : Mayennite®

La partie drainante est constituée de 40 cm de Mayennite® 20 - 40 mm (Figure 27). La validation des performances épuratoires du procédé Ecophyltre® (Chazarenc *et al.*, 2011), filtre compact à 1 seul étage, partiellement garni de Mayennite® et de gravier, nous a conforté sur le choix de la composition des FFV. En effet, l'utilisation quasi exclusive de Mayennite® vise à améliorer les performances épuratoires du procédé existant.

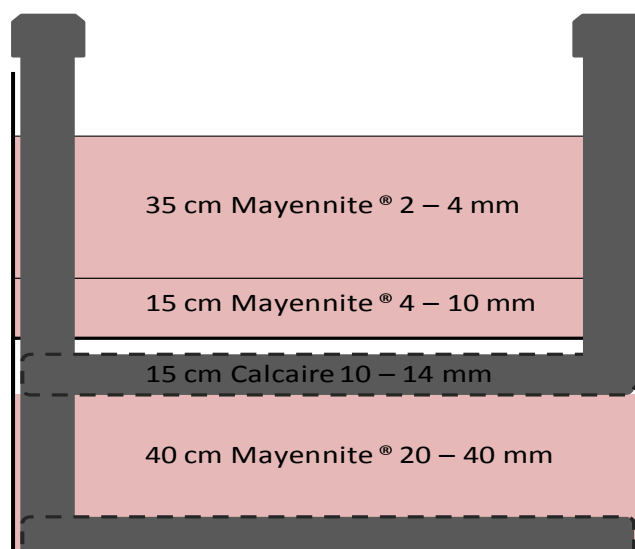


Figure 27 : Structure en coupe verticale du FFV

#### 2.1.4 Alimentation/Evacuation

Les pilotes ont été alimentés en effluent brut provenant du hameau de l'Encloître. Un by-pass des effluents bruts a été réalisé en amont de la fosse toutes eaux située en amont du filtre à sable vers une cuve de réception de 1 m<sup>3</sup>.

Chaque FFV dispose de 3 pompes vide cave 400 W ( $9 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) pour eaux chargées pour (Figure 28) :

- L'apport en effluent brut de la cuve de réception vers une cuve de 150 L en tête de filtre (cuve 1),
- L'apport en effluent traité/recirculé de la cuve de 45 L (cuve 2) située en sortie du FFV vers la cuve 1,
- L'alimentation du FFV du mélange effluent brut – effluent traité/recirculé de la cuve 1.

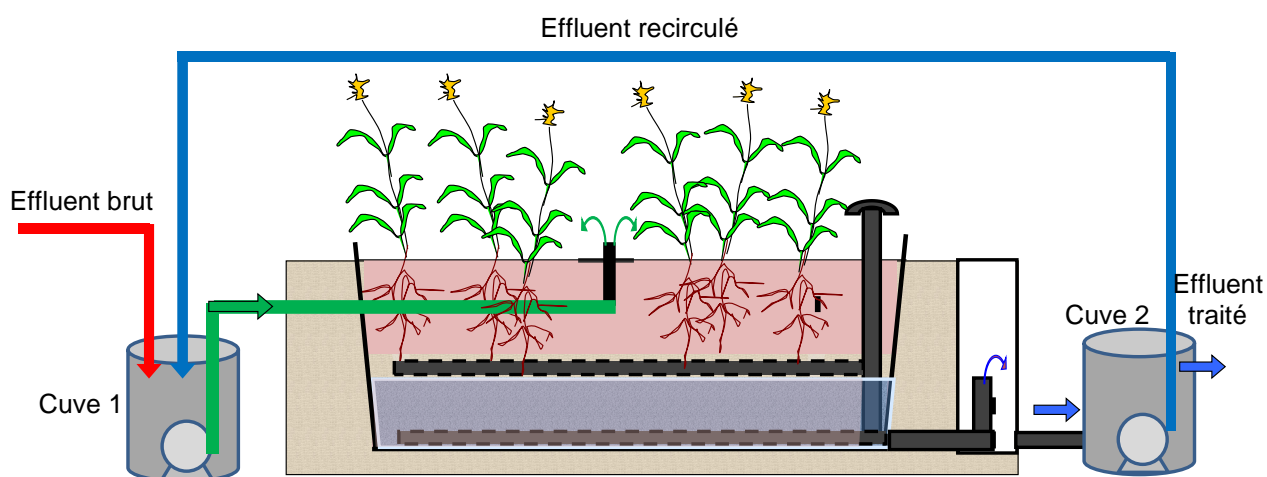


Figure 28: Plan d'ensemble du FFV (rouge : effluent brut; vert : effluent brut et recirculé; bleu : effluent recirculé)

Un contrôleur logique 10 sorties (MILLENIUM, Crouzet, France) a permis la programmation des séquences d'alimentation (par temporisation) qui sont identiques pour les deux FFV. Tout d'abord, l'effluent brut et l'effluent traité/recirculé ont été envoyés dans la cuve 1. Puis, le mélange effluent brut – effluent traité/recirculé a été envoyé par bâchée directement en surface du FFV grâce à un diffuseur unique enterré d'un diamètre de 50 mm. La lame d'eau totale des bâchées n'a jamais dépassée 3 cm, seule la fréquence des bâchées a été modifiée en fonction de la charge hydraulique totale traitée. Dans le cas où la charge organique entrante est considérée constante sur toute l'étude, l'augmentation du ratio de recirculation implique une charge hydraulique totale plus élevée.

Lorsque la cuve 2 est remplie, l'effluent traité est envoyé par surverse soit dans une cuve d'échantillonnage de 75 L ou vers le milieu récepteur. Une vanne papillon permet de choisir le cheminement de l'effluent traité.

De manière à intensifier les campagnes d'analyses, les FFV ont été alimentés pendant 3 jours puis mis au repos sur une période de 6 jours.

### 2.1.5 Campagne d'analyse

Un suivi intensif des FFV a été conduit après 22 mois de mise en régime en 2011 (mars à octobre) et 2012 (avril à juillet) en présence de biomasse végétale (*Phragmites australis*).

Des couches saturées respectivement de 20 cm et 40 cm ont été mises en place sur les filtres FFV1 et FFV2 tout au long de l'étude. Le ratio de recirculation a été changé mensuellement lors de la campagne d'analyse si bien que 3 cycles d'alimentation ont été réalisés mensuellement.

Les conditions opératoires de l'étude sont présentées dans le *Tableau 9* pour chaque ratio de recirculation testé. Les charges hydrauliques/organiques/azotées et l'emprise au sol sont présentés sur la base de l'apport en effluent brut et également sur l'apport en effluent brut-effluent recirculé appelé « totale ». Deux charges hydrauliques ont été appliquées pour chaque ratio de recirculation au printemps et en été. La période hivernale n'a pas fait l'objet d'une campagne d'analyses. La charge hydraulique en effluent brut (et totale) appliquée a été légèrement plus faible au printemps lors de l'établissement des plantes. La charge nominale en effluent brut appliquée au 1<sup>er</sup> étage d'une filière française est généralement de 38 cm.j<sup>-1</sup> sur le filtre en fonctionnement (Molle *et al.*, 2005). Dans cette étude, il a été décidé de travailler entre 40-50 % (printemps) et 50-80 % (été) de la charge hydraulique nominale en effluent brut. Pour le ratio de recirculation de 50 %, seule une charge hydraulique (80 % de la charge hydraulique nominale en effluent brut) a été testée. Etant donné que 50 % des stations d'épuration des petites collectivités inférieures à 2000 EH ont une charge hydraulique en effluent brut inférieure à 80 % de la charge hydraulique nominale et 40 % sont en surcharge hydraulique (réseau unitaire) (Mercoiret, 2010), notre étude est tout à fait représentative des charges hydrauliques appliquées sur le territoire français.

L'étude ayant réalisée dans des conditions réelles, les concentrations en carbone et en azote ont difficilement pu être contrôlées (cf. *Tableau 11*). De ce fait, des charges organiques et azotées plus faibles ont été observées pour les ratios de recirculation à 100 %. Pour le ratio de recirculation à 150 %, il a été décidé d'appliquer une charge hydraulique totale de 60 cm.j<sup>-1</sup> suite aux recommandations soulignées dans l'étude bibliographique. L'emprise au sol du FFV a été comprise entre 0,9 et 2,3 m<sup>2</sup>.EH<sup>-1</sup> (avec la prise en compte des périodes de repos) en fonction de la charge organique appliquée en effluent brut (sur la base de 120 g DCO.EH<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>).

Tableau 9: Conditions opératoires de l'étude au printemps (prin.) et en été (n=3)

| Recirculation (%) | Saison | Date    | Charge hydraulique (cm.j <sup>-1</sup> ) |        | Charge organique DCO.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> (g) |        | Charge azotée (g TKN.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup> ) |        | Emprise au sol (m <sup>2</sup> .EH <sup>-1</sup> )* |        |
|-------------------|--------|---------|--|--------|---|--------|---|--------|---|--------|
|                   |        |         | effluent brut                            | Totale | effluent brut   | Totale | effluent brut   | Totale | effluent brut                                       | Totale |
| 0                 | prin.  | avr-12  | 29                                       | -      | 273   | -      | 23,7  | -      | 1,3   | -      |
|                   | été    | sept-11 | 38                                       | -      | 293   | -      | 31,2  | -      | 1,2   | -      |
| 50                | prin.  | mai-12  | 30                                       | 45     | 285   | 302    | 28,5  | 29,7   | 1,3   | 1,2    |
|                   | été    | juin-11 | 30                                       | 45     | 401   | 411    | 28,5  | 30,3   | 0,9   | 0,9    |
| 100               | prin.  | avr-11  | 18                                       | 36     | 198   | 208    | 15,4  | 16,7   | 1,8   | 1,7    |
|                   | été    | juil-11 | 24                                       | 48     | 191   | 206    | 21  | 23,1   | 1,8   | 1,7    |
| 150               | prin.  | mai-11  | 15                                       | 45     | 158   | 184    | 14,2  | 16,3   | 2,3   | 2      |
|                   | été    | août-11 | 20                                       | 60     | 176   | 195    | 18,7  | 23,7   | 2   | 1,8    |

## 2.2 Analyse des solides

### 2.2.1 Matière accumulée en surface

La teneur en matière sèche de la matière accumulée en surface a été estimée à partir de la mesure de la perte au séchage. 4 échantillons ont été prélevés à environ 30 cm autour du point d'alimentation. La totalité de la matière accumulée a été prélevée à l'aide d'un tube PVC (diamètre = 54 mm). Les grains de Mayennite® ont été préalablement retirés avant le séchage des échantillons dans une étuve (Binder série ED, Tuttlingen, Allemagne) à 105 °C d'après la norme NF T 90-105 (1996).

Les prélèvements de la matière accumulée en surface des filtres FFV1 et FFV2 ont été effectués en mars 2011 et de nouveau en octobre 2011. L'évolution de la matière sèche, de la matière volatile par perte au feu à 550 °C (NF T 90-029, 2002) et de la teneur en azote dans la matière accumulée (NFU 44095, 2002) a été mesurée par le Laboratoire de Touraine.

### 2.2.2 Biomasse végétale

La totalité de la biomasse végétale aérienne (*Phragmites australis*) a été fauchée en décembre 2011. 3 lots représentatifs d'environ 500 g ont été sélectionnés puis séchés à l'étuve (Binder série ED, Tuttlingen, Allemagne) à 70 °C jusqu'à l'obtention d'une masse constante (Tanner *et al.*, 1999).

## 2.3 Suivi des performances épuratoires

La plupart des mesures sur les performances épuratoires des polluants a été réalisée au laboratoire VOISIN à partir de techniques rapides sous forme de kits de mesure proposés par

Merck. Les concentrations en DCO,  $\text{N-NO}_2^-$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NH}_4^+$ ,  $\text{N}_{\text{TOT}}$  ont été déterminées par absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre Spectroquant® Pharo 300 (Merck, Darmstadt, Allemagne). De plus, des analyses complémentaires ont été effectuées mensuellement au Laboratoire de Touraine pour confirmer les analyses obtenues à partir des kits Merck.

### 2.3.1 Prélèvements

Les prélèvements en entrée et en sortie des FFV ont été effectués au 3<sup>ème</sup> jour d'alimentation au cours d'une bâchée complète. Lors d'une bâchée, un seau a été placé au niveau de l'arrivée de l'effluent brut dans la cuve 1 pour obtenir un échantillon représentatif de l'effluent brut. En sortie, la totalité de l'effluent traité au cours de la bâchée a été récupérée dans la cuve d'échantillonnage. Un volume de 1 L a été prélevé en entrée et en sortie du FFV.

### 2.3.2 Paramètres physico-chimiques

La température, le pH, le potentiel rédox et la conductivité ont été mesurés *in-situ* à l'aide d'une sonde numérique multi-paramètres SDI-12 (Ponselle Mesure, France).

### 2.3.3 Matière particulaire

Les MES ont été mesurées suivant la norme française NF T 90-105 (1996). Un volume de 50 mL et 400 mL ont été nécessaires pour la mesure des MES en entrée et en sortie des pilotes respectivement.

### 2.3.4 Matières carbonées

La mesure de la DCO a été réalisée à partir de la méthode 114540 (10-150  $\text{mg.L}^{-1}$ ) et 114541 (25-1500  $\text{mg.L}^{-1}$ ) des kits Merck (Merck, Darmstadt, Allemagne) en suivant le protocole du fournisseur.

La mesure de la  $\text{DBO}_5$  a été réalisée avec des flacons équipés de manomètres Oxitop avec un inhibiteur de nitrification (Oxitop, Bioblock Scientific, Illkirch, France) en suivant le protocole du fournisseur.

### 2.3.5 Matières azotées

La mesure de  $\text{N-NO}_2^-$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NH}_4^+$  a été réalisée à l'aide des kits de mesure Merck 00683 et 09713 respectivement selon le protocole du fournisseur.

La mesure en azote total  $\text{N}_{\text{TOT}}$  a nécessité l'utilisation du kit 00683 relatif à la mesure des nitrates. Selon ce protocole, les composés azotés sont d'abord oxydés en nitrate à 120 °C

pendant 1 heure. Puis, la détermination du  $N_{TOT}$  est réalisée par le crack set 14963 fourni par Merck. L'azote Kjeldhal (NTK) a été ensuite calculé de la manière suivante :

$$NTK = N_{TOT} - N-NO_3^- - N-NO_2^- \quad \text{Équation 25}$$

### 2.3.6 Calcul des rendements épuratoires

Le rendement épuratoire du FFV (appelé local) et le rendement de l'installation complète (appelé global) ont été confrontés. Le rendement local concerne le taux d'élimination du FFV seul (prise en compte de la dilution de l'effluent d'entrée dû à la recirculation) tandis que le rendement global tient compte du procédé complet (prise en compte de l'effluent brut).

$$\eta_{local} = \frac{C_{(effluent\ brut+effluent\ recirculé)} - C_{sortie}}{C_{(effluent\ brut+effluent\ recirculé)}} \times 100 \quad \text{Équation 26}$$

$\eta_{local}$  : rendement local (%)

C : concentration en polluant ( $mg.L^{-1}$ )

$$\eta_{global} = \frac{C_{effluent\ brut} - C_{sortie}}{C_{effluent\ brut}} \times 100 \quad \text{Équation 27}$$

$\eta_{global}$  : rendement global (%)

### 2.3.7 Bilan massique en azote

Des bilans massiques en azote ont été réalisés pour le témoin et chaque ratio de recirculation sur les pilotes d'un point de vue global (*Figure 29*) :

$$F1 = F2 + F3 + F4 \quad \text{Équation 28}$$

Avec F : Flux ( $g\ N.m^{-2}.j^{-1}$ ) et  $F = \frac{Q \times C}{S}$  avec Q : Débit volumique ( $L.j^{-1}$ ) ; C : concentration ( $mg.L^{-1}$ ) et S : Surface du FFV ( $m^2$ ).

F1 : Flux d'azote de l'effluent d'entrée ; F2 : Flux d'azote retenu dans la matière accumulée en surface ; F3 : Flux d'azote dénitrifié ; F4 : Flux d'azote dans l'effluent traité.

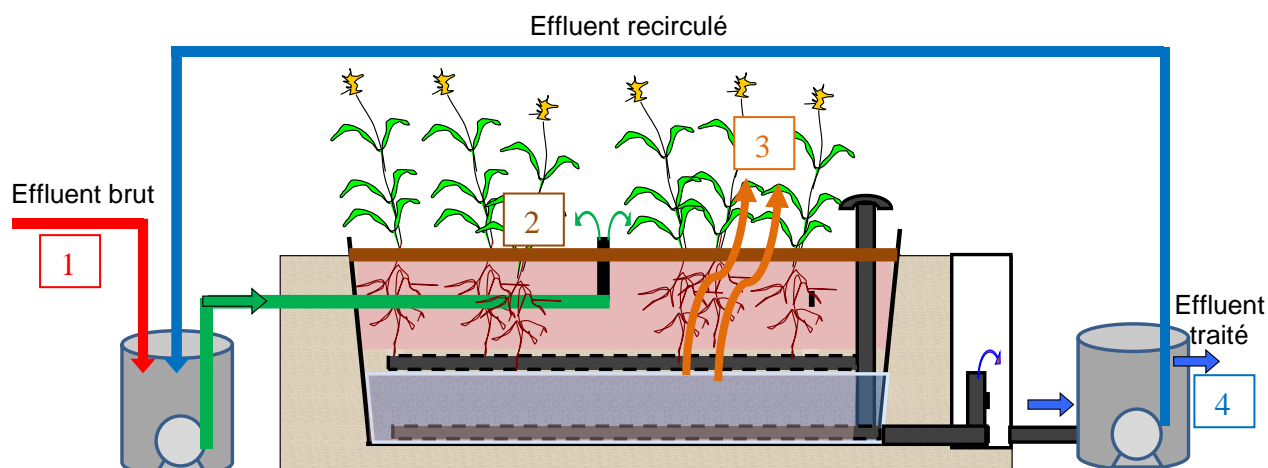


Figure 29: Schéma du procédé à l'échelle globale (1: effluent brut; 2: matière accumulée; 3: dénitrifié; 4: effluent traité après cuve 2)

La fraction d'eau retenue dans le FFV a été estimée pour chaque ratio de recirculation par une mesure du volume total de l'effluent traité dans la cuve 2 et dans la cuve d'échantillonnage après une bâchée. Cette fraction d'eau retenue correspond à l'évapotranspiration des plantes et à la part d'eau retenue dans la matière accumulée en surface.

Par ailleurs, deux hypothèses ont été prises pour la réalisation du bilan massique en azote :

- (i) La quantité moyenne annuelle d'azote assimilée par le *Phragmites australis* est de  $0,44 \pm 0,24 \text{ g N.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  (IWA, 2000),
- (ii) L'azote accumulé sur la matière accumulée en surface correspond en moyenne à 20 % de la charge massique en NTK provenant de l'effluent brut (fraction particulaire) (Deronzier *et al.*, 2002).

## 2.4 Degré d'oxygénation

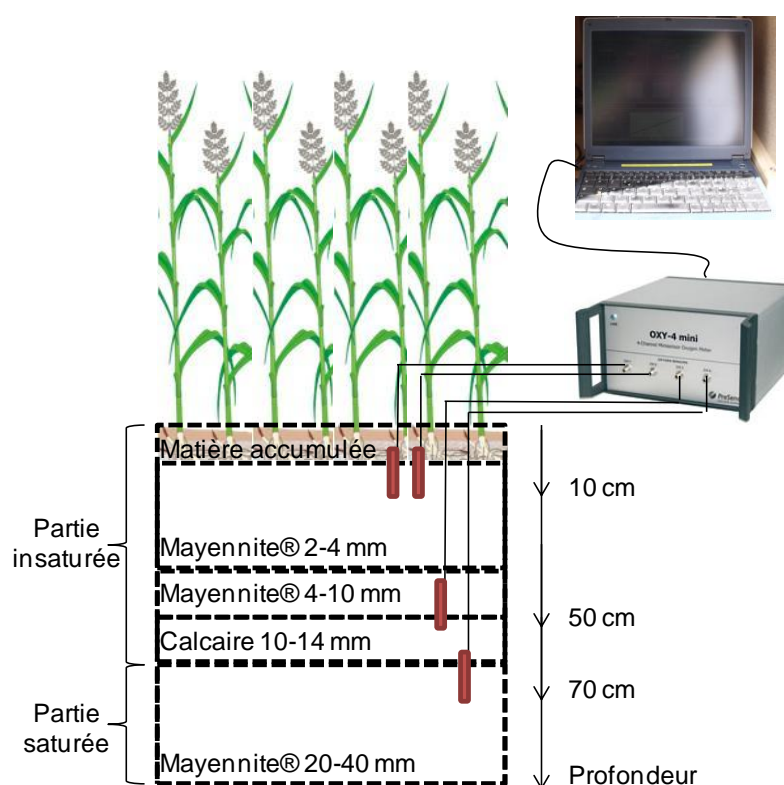
Le pourcentage d'oxygène saturé a été mesuré en continu à 3 profondeurs dans le filtre FFV2 avec un oxymètre muni de 4 canaux (Presens, Regensburg, Allemagne) relié à un ordinateur portable enregistreur de données (Figure 30). Le pourcentage d'oxygène saturé correspond au rapport de la concentration en oxygène mesurée (en  $\text{mg.L}^{-1}$ ) dans les conditions de l'expérience (T, P, salinité) sur la concentration saturée en oxygène dans les mêmes conditions.

Les sondes à oxygène sont constituées d'un capteur à fibre optique protégé par un embout en acier ( $L = 10 \text{ cm}$ , diamètre = 4 mm). Ce capteur est constitué d'un émetteur de lumière (LED), de fibres optiques conduisant l'onde optique et d'une matrice dans laquelle est incorporé un support inerte provoquant la fluorescence et qui est sensible à la grandeur à mesurer. La technologie des sondes à oxygène est basée sur le principe de l'extinction de la



lumière. Le support inerte contient des molécules marqueuses qui sont excitées optiquement avec une lumière bleue et qui répondent par une lumière fluorescente rouge. Les molécules d'oxygène se combinent avec ces molécules marqueuses et réduisent ainsi la lumière fluorescente émise. La réduction de la lumière fluorescente, aussi bien en intensité qu'en durée, est liée à la pression partielle de l'oxygène.

Deux sondes à oxygène ont été placées à 10 cm de profondeur. La compensation de la température n'a pas été réalisée avec l'oxymètre. La température d'une sonde a été maintenue à 20 °C tandis que sur la seconde, la température a été ajustée par rapport à la mesure à 10 cm de profondeur dans FFV2 3 fois par jour à 8h, 12h et 18h. La confrontation des valeurs d'oxygène saturé obtenues avec ces deux sondes a permis de définir l'erreur sur la mesure à 20 °C. La mesure de l'oxygène saturé pour les sondes situées à 50 cm dans la partie insaturée et à 70 cm de profondeur dans la partie saturée a été réalisée à 20 °C. L'erreur sur la mesure à 10 cm de profondeur a été retranscrite pour les mesures à 50 cm et 70 cm. L'hypothèse d'une température uniforme sur toute la profondeur du filtre a été émise. En effet, le filtre est enterré, la couche de matière accumulée ainsi que le couvert végétal ont joué le rôle d'isolant thermique.



**Figure 30:** Localisation des sondes à oxygène sur le filtre FFV2 (Partie insaturée : 10 et 50 cm de profondeur ; partie saturée : 70 cm de profondeur)

### 3 RESULTATS

#### 3.1 Caractéristique des filtres verticaux

L'effet de la Mayennite® 2-4 mm localisée en surface des FFV a déjà montré des rendements d'élimination en carbone supérieurs à 87 % (Prigent *et al.*, 2012). Il a été démontré que la macroporosité 3 fois supérieure par rapport à celle d'un gravier siliceux permet un meilleur développement de microorganismes. En outre, le premier étage d'une filière classique garni de gravier permet l'élimination de 78-79 % en DCO (Molle *et al.*, 2005 ; Paing *et al.*, 2006).

Au démarrage de l'installation, FFV1 a reçu une charge organique élevée comme en témoigne la quantité de matière accumulée en surface de  $5 \pm 0,3$  kg matière sèche.m<sup>-2</sup> et de seulement  $2,5 \pm 0,2$  kg matière sèche.m<sup>-2</sup> sur FFV2 en mars 2011 après 22 mois de mise en régime (Figure 31). La siccité de la matière accumulée a été identique et égale à 17 % sur les deux FFV. La fraction organique de la matière accumulée a été 9 % plus élevée sur FFV1.

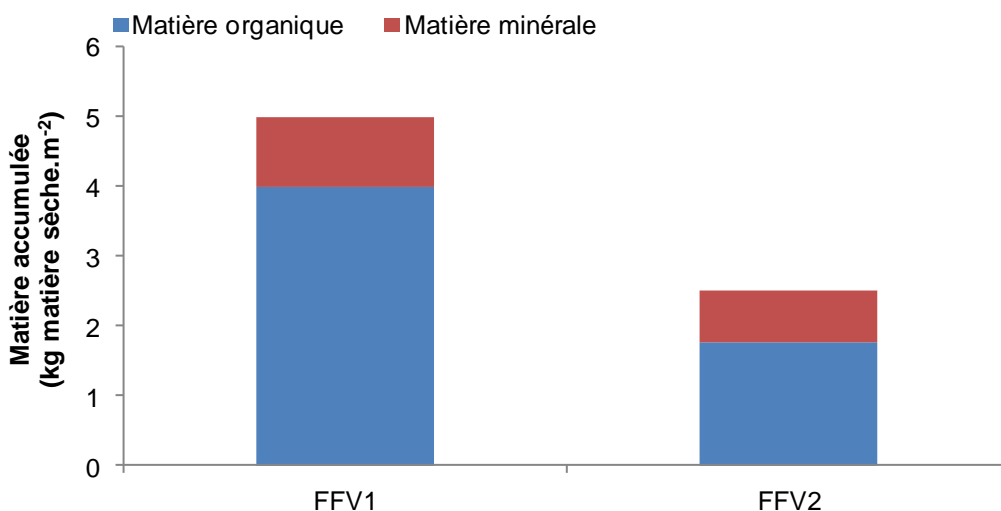


Figure 31: Matière accumulée en surface des filtres FFV1 et FFV2 en mars 2011 au démarrage du suivi intensif

A la fin du suivi intensif de 2011, la teneur en matière sèche de la matière accumulée a été de 31 % avec une teneur en matière organique de 51 % pour FFV1. En revanche, la siccité de la matière accumulée et sa fraction organique ont été plus faible sur FFV2 avec des teneurs de 21 % et 40 % respectivement.

#### 3.2 Conditions physico-chimiques

Les conditions physico-chimiques en entrée et en sortie des FFV sont présentées dans le Tableau 10. La température moyenne de l'eau a été de  $16,7 \pm 2,8$  °C et le pH d'entrée de 7,98

$\pm 0,83$ . Pour chaque ratio de recirculation utilisé, une diminution du pH a été observée suite au passage de l'effluent dans les FFV. Globalement, les valeurs de pH ont été plus faibles de 0,2 – 0,7 unité en sortie du filtre FFV1 par rapport à FFV2. Le potentiel rédox mesuré dans l'effluent brut est généralement inférieur à 64 mV. Une augmentation du potentiel rédox de 57 à 287 mV a été observée dans l'effluent de sortie des FFV. En moyenne, une augmentation du potentiel rédox de 170 mV a été mesurée pour les deux FFV. La conductivité moyenne de l'effluent brut a été de  $1,6 \pm 0,4 \text{ mS.cm}^{-1}$ . D'une manière générale, la conductivité de l'effluent de sortie a été inférieure à celle de l'effluent d'entrée.

**Tableau 10: Caractéristiques physico-chimiques mesurées dans l'effluent brut, à la sortie de FFV1 et FFV2 pour les ratios de recirculation à 0 %, 50 %, 100 % et 150 % (n = 3, moyenne  $\pm$  écart-type)**

|                                   | 0%              |                 | 50%             |                 | 100%            |                 | 150%            |                 |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                                   | printemps       | été             | printemps       | Eté             | printemps       | été             | printemps       | été             |
| <b>Température eau (°C)</b>       | 13,6 $\pm$ 4,4  | 18,6 $\pm$ 1,1  | 14,4 $\pm$ 2,8  | 18,2 $\pm$ 1,7  | 16 $\pm$ 1,8    | 19,3 $\pm$ 2,2  | 16,3 $\pm$ 1,7  | 14,4 $\pm$ 2,8  |
| <b>pH</b>                         |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| <b>Entrée</b>                     | 7,55 $\pm$ 0,73 | 7,23 $\pm$ 1,45 | 7,58 $\pm$ 0,30 | 8,45 $\pm$ 0,40 | 7,96 $\pm$ 0,19 | 8,37 $\pm$ 1,02 | 8,45 $\pm$ 0,40 | 8,61 $\pm$ 1,25 |
| <b>FFV1</b>                       | 6,80 $\pm$ 0,60 | 6,99 $\pm$ 1,32 | 6,77 $\pm$ 0,59 | 7,95 $\pm$ 0,36 | 7,3 $\pm$ 0,12  | 7,87 $\pm$ 0,39 | 7,47 $\pm$ 0,26 | 7,53 $\pm$ 0,38 |
| <b>FFV2</b>                       | 7,16 $\pm$ 0,75 | 7,33 $\pm$ 0,38 | 6,59 $\pm$ 1,38 | 7,75 $\pm$ 0,24 | 7,26 $\pm$ 0,26 | 8,48 $\pm$ 0,77 | 7,59 $\pm$ 0,34 | 7,81 $\pm$ 0,38 |
| <b>Cond. (mS.cm<sup>-1</sup>)</b> |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| <b>Entrée</b>                     | 2 $\pm$ 0,4     | 1,6 $\pm$ 0,1   | 1,2 $\pm$ 0,1   | 1,6 $\pm$ 0,2   | 1,7 $\pm$ 0,4   | 1,4 $\pm$ 0,1   | 1,5 $\pm$ 0,2   | 1,5 $\pm$ 0,1   |
| <b>FFV1</b>                       | 1,9 $\pm$ 0,4   | 1,1 $\pm$ 0,2   | 1,1 $\pm$ 0,2   | 1,4 $\pm$ 0,1   | 1,6 $\pm$ 0,4   | 1,5 $\pm$ 0,1   | 1,4 $\pm$ 0,2   | 1,3 $\pm$ 0,1   |
| <b>FFV2</b>                       | 1,8 $\pm$ 0,5   | 1,1 $\pm$ 0,2   | 1 $\pm$ 0,1     | 1,3 $\pm$ 0,1   | 1,7 $\pm$ 0,5   | 1,3 $\pm$ 0,1   | 1,3 $\pm$ 0,2   | 1,3 $\pm$ 0,1   |
| <b>Rédox (mV)</b>                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| <b>Entrée</b>                     | -320            | -112            | 64              | -101            | -45             | -51             | -97             | -71             |
| <b>FFV1</b>                       | -193            | 150             | 155             | 42              | 177             | 104             | 119             | 14              |
| <b>FFV2</b>                       | -222            | 185             | 186             | 104             | 205             | 6               | 131             | 41              |

### 3.3 Performances épuratoires

Les caractéristiques de l'effluent brut sont comparables avec celles d'un effluent brut observé en entrée d'une station d'épuration d'une petite collectivité avec un ratio DCO/DBO<sub>5</sub> = 2,1  $\pm$  0,3 qui caractérise un effluent biodégradable.

#### 3.3.1 Elimination des matières particulaires et du carbone

La concentration moyenne en MES de l'effluent d'entrée a été de 451  $\pm$  131 mg MES.L<sup>-1</sup> ; celle de la DCO et de la DBO<sub>5</sub> respectivement de 994  $\pm$  227 mg DCO.L<sup>-1</sup> et 469  $\pm$  113 mg DBO<sub>5</sub>.L<sup>-1</sup>. La variation de la concentration de l'effluent d'entrée a été observée pour

l'expérience à 50 % et 100 % printemps-été ce qui entraîne logiquement une variation de la charge organique à traiter (*Tableau 11*).

Les MES sont éliminées efficacement quel que soit les conditions opératoires (0 %, 50 %, 100 % et 150 %) sur un seul étage de traitement. Dans les conditions de cette étude, des résultats satisfaisants sont obtenus jusqu'à une charge en MES inférieure à  $220 \text{ g MES.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . La concentration en MES dans l'effluent traité est généralement inférieure à  $35 \text{ mg MES.L}^{-1}$  et l'abattement supérieur à 90 %. Toutefois, des concentrations supérieures à  $35 \text{ mg MES.L}^{-1}$  ont été observées de façon aléatoire en sortie du filtre FFV1.

Bien que les résultats obtenus sur le filtre FFV2 répondent à la norme de rejet D4 tant au niveau de la DCO ( $< 125 \text{ mg.L}^{-1}$ ) que de la DBO<sub>5</sub> ( $< 25 \text{ mg.L}^{-1}$ ) sur un seul étage de traitement, la concentration de sortie du filtre FFV1 peut présenter des dépassements de concentrations en matière carbonée.

En effet, les raisons de ces dépassements en matière carbonée sur FFV1 sont expliquées par une concentration en MES en sortie du FFV supérieure à  $35 \text{ mg MES.L}^{-1}$  (présence de matière organique dans les MES), ou lorsque la charge organique est trop élevée ( $> 400 \text{ g DCO.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ).

Les rendements globaux en DCO et DBO<sub>5</sub> sont, quel que soit le ratio de recirculation utilisé, supérieurs à 85 % et 90 % respectivement. On peut également noter que ces rendements épuratoires sont supérieurs au printemps avec les charges hydrauliques et organiques les plus faibles.

**Tableau 11: Concentrations en MES, DCO, DBO<sub>5</sub> mesurées dans l'effluent brut, à la sortie de FFV1 et FFV2 et rendement global pour les ratios de recirculation à 0 %, 50 %, 100 % et 150 % (n = 3, moyenne ± écart-type)**

|  | 0%        |         | 50%       |          | 100%      |         | 150%      |        |
|--|-----------|---------|-----------|----------|-----------|---------|-----------|--------|
|  | printemps | été     | printemps | Eté      | printemps | été     | printemps | été    |
| <b>MES (mg.L<sup>-1</sup>)</b>             |           |         |           |          |           |         |           |        |
| <b>Entrée</b>                              | 466±165   | 412±128 | 450±51    | 581±142  | 539±204   | 331±112 | 454±131   | 381±21 |
| <b>FFV1</b>                                | 31±10     | 98±22   | 22±8      | 34±16    | 28±15     | 21±9    | 55±53     | 16±5   |
| <b>FFV2</b>                                | 24±13     | 30±7    | 39±3      | 12±7     | 15±6      | 14±5    | 13±7      | 16±3   |
| <b>η<sub>global</sub> (%)</b>              |           |         |           |          |           |         |           |        |
| <b>FFV1</b>                                | 92±5      | 73±16   | 95±2      | 94±2     | 95±4      | 92±6    | 89±8      | 96±2   |
| <b>FFV2</b>                                | 94±4      | 92±3    | 91±1      | 98±1     | 97±1      | 96±1    | 97±1      | 94±4   |
| <b>DCO (mg.L<sup>-1</sup>)</b>             |           |         |           |          |           |         |           |        |
| <b>Entrée</b>                              | 934±164   | 977±169 | 950±110   | 1337±244 | 1099±398  | 795±172 | 972±182   | 886±31 |
| <b>FFV1</b>                                | 86±25     | 350±70  | 137±60    | 150±19   | 95±18     | 93±76   | 239±128   | 51±28  |
| <b>FFV2</b>                                | 66±12     | 118±10  | 68±30     | 115±1    | 57±6      | 65±22   | 76±18     | 51±38  |
| <b>η<sub>global</sub> (%)</b>              |           |         |           |          |           |         |           |        |
| <b>FFV1</b>                                | 90±5      | 63±12   | 89±6      | 84±2     | 91±4      | 87±13   | 76±11     | 94±3   |
| <b>FFV2</b>                                | 93±2      | 88±3    | 95±3      | 88±1     | 94±2      | 91±4    | 92±1      | 93±2   |
| <b>DBO<sub>5</sub> (mg.L<sup>-1</sup>)</b> |           |         |           |          |           |         |           |        |
| <b>Entrée</b>                              | 433±12    | 400±100 | 450±59    | 587±122  | 573±220   | 387±81  | 480±53    | 420±72 |
| <b>FFV1</b>                                | 33±11     | 120±70  | 18±11     | 34±16    | 21±13     | 17±11   | 60±61     | 10±2   |
| <b>FFV2</b>                                | 21±7      | 25±7    | 13±4      | 17±8     | 9±5       | 9±5     | 9±5       | 8±2    |
| <b>η<sub>global</sub> (%)</b>              |           |         |           |          |           |         |           |        |
| <b>FFV1</b>                                | 92±3      | 60±37   | 97±3      | 94±2     | 96±2      | 95±4    | 88±11     | 98±1   |
| <b>FFV2</b>                                | 95±2      | 93±4    | 98±2      | 97±1     | 99±1      | 98±1    | 98±1      | 99±1   |

### 3.3.2 Elimination de l'azote

La caractérisation de l'élimination de l'azote a été présentée selon deux approches. La première consiste à comparer les concentrations de sortie en azote des deux FFV pour chaque configuration testée. Pour la seconde, un bilan massique en azote a été réalisé en tenant compte de la fraction d'eau évapotranspirée dans chaque FFV afin d'évaluer le flux d'azote rejeté dans le milieu récepteur en période estivale lorsque le risque d'eutrophisation est maximal.

L'azote ammoniacal représente  $\approx 75$  %, l'azote organique  $\approx 20$  % et les nitrates  $\approx 5$  % de l'azote total contenu dans l'effluent brut (*Figure 32*). Les rendements épuratoires en NTK et N<sub>TOT</sub> dans cette section ont été calculés et présentés d'un point de vue local et global sur le procédé à partir des concentrations épuratoires (*Tableau 12*).

La réduction des concentrations en  $\text{N-NH}_4$  a été observée pour chaque condition opératoire. L'utilisation de la recirculation des effluents à 50 % - 100 % - 150 % a permis d'améliorer de 5-10 % le rendement d'élimination en  $\text{N-NH}_4$  avec des concentrations en sortie des FFV généralement inférieures à  $20 \text{ mg N-NH}_4.\text{L}^{-1}$ . La concentration en  $\text{N-NH}_4$  à la sortie du filtre FFV2 a été plus faible de 4-7  $\text{mg.L}^{-1}$  par rapport à la sortie de FFV1 jusqu'au ratio de recirculation de 100 %.

La fraction d'azote organique en sortie des FFV (2-8 % de la concentration initiale en NTK) correspond probablement à l'azote réfractaire (soluble et particulaire) (Tanner *et al.*, 1999). En outre, il a été supposé que l'azote organique éliminé a été minéralisé sous forme de  $\text{N-NH}_4$ .

Les formes oxydées de l'azote sont plus élevées à 0 % ( $> 40 \text{ mg N-NOx.L}^{-1}$ ) qu'avec l'emploi de recirculation ( $< 40 \text{ mg N-NOx.L}^{-1}$ ), à l'exception des résultats obtenus à 50 % de recirculation pour FFV1 au printemps. Des concentrations inférieures à  $30 \text{ mg N-NOx.L}^{-1}$  ont même été observées à 50 % de recirculation en été lorsque les charges organiques et azotées appliquées ont été respectivement de  $401 \text{ g DCO.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  et  $28,5 \text{ g NTK.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$

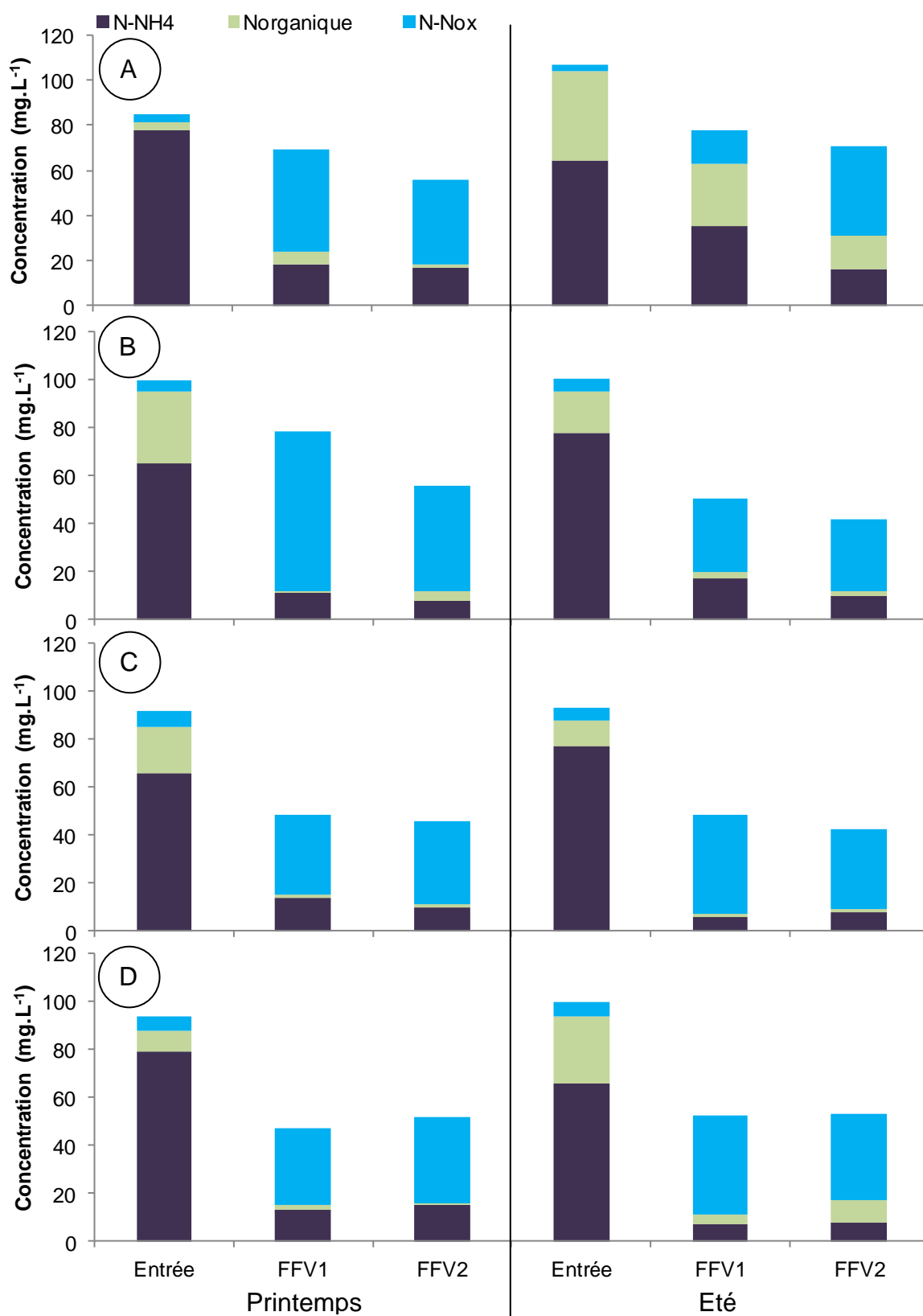


Figure 32: Concentration des formes azotées en entrée et en sortie de FFV1 et FFV2 à 0 % (A), 50 % (B), 100 % (C) et 150 % (D) de recirculation au printemps et en été.

La concentration moyenne en  $N_{TOT}$  mesurée dans l'effluent d'entrée a été de  $96 \pm 12$  mg  $N_{TOT}.L^{-1}$ , valeurs légèrement supérieures à ce qui est reporté dans littérature (Mercoiret, 2010). Les concentrations en  $N_{TOT}$  sont plus faibles (25-30 %) avec l'utilisation de la recirculation. La plus forte réduction en  $N_{TOT}$  a été observée à 50 % et 100 % de recirculation en été avec des rendements globaux de 48-50 % (50 mg  $N_{TOT}.L^{-1}$ ) et 55-59 % (42 mg  $N_{TOT}.L^{-1}$ ) respectivement pour FFV1 et FFV2. Les meilleurs résultats en  $N_{TOT}$  pour le filtre FFV2 sont à mettre en relation avec une élimination en  $N-NH_4$  légèrement plus poussée (mentionné ci-dessus) car la concentration en  $N-NO_x$  reste quasiment inchangée à la sortie des deux FFV.

Par ailleurs, des rendements épuratoires globaux de 45-50 % en  $N_{TOT}$  ont été observés à 150 % de recirculation. Mais les rendements épuratoires en NTK et  $N_{TOT}$  au niveau local à 150 % de recirculation ont été 10 à 20 % plus faibles, plus spécifiquement en été (charge hydraulique totale de  $60 \text{ cm}.j^{-1}$ ), par rapport aux conditions opératoires à 50 % - 100 % de recirculation (Tableau 12).

**Tableau 12: Rendements épuratoires local et global en NTK et  $N_{TOT}$  pour les filtres FFV1 et FFV2 à 0 %, 50 %, 100 %, 150 % de recirculation au printemps et en été (n=3, moyenne  $\pm$  écart-type)**

| Recirculation | Saison    | FFV1        |             |             |             | FFV2        |            |            |            |
|---------------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|
|               |           | NTK         |             | $N_{TOT}$   |             | NTK         |            | $N_{TOT}$  |            |
|               |           | Local       | Global      | Local       | Global      | Local       | Global     | Local      | Global     |
| 0%            | Printemps | 70 $\pm$ 16 | -           | 18 $\pm$ 2  | -           | 78 $\pm$ 15 | -          | 35 $\pm$ 7 | -          |
|               | Eté       | 39 $\pm$ 14 | -           | 27 $\pm$ 4  | -           | 70 $\pm$ 4  | -          | 33 $\pm$ 5 | -          |
| 50%           | Printemps | 78 $\pm$ 16 | 87 $\pm$ 13 | 21 $\pm$ 6  | 21 $\pm$ 15 | 78 $\pm$ 9  | 87 $\pm$ 4 | 35 $\pm$ 7 | 44 $\pm$ 7 |
|               | Eté       | 71 $\pm$ 5  | 79 $\pm$ 4  | 40 $\pm$ 4  | 50 $\pm$ 4  | 82 $\pm$ 8  | 87 $\pm$ 7 | 49 $\pm$ 2 | 59 $\pm$ 2 |
| 100%          | Printemps | 71 $\pm$ 9  | 82 $\pm$ 4  | 25 $\pm$ 18 | 47 $\pm$ 7  | 83 $\pm$ 13 | 87 $\pm$ 8 | 36 $\pm$ 5 | 50 $\pm$ 6 |
|               | Eté       | 85 $\pm$ 8  | 92 $\pm$ 5  | 24 $\pm$ 3  | 48 $\pm$ 4  | 83 $\pm$ 8  | 90 $\pm$ 4 | 38 $\pm$ 4 | 55 $\pm$ 5 |
| 150%          | Printemps | 56 $\pm$ 24 | 83 $\pm$ 6  | 23 $\pm$ 20 | 50 $\pm$ 4  | 82 $\pm$ 6  | 82 $\pm$ 8 | 21 $\pm$ 3 | 45 $\pm$ 4 |
|               | Eté       | 74 $\pm$ 13 | 88 $\pm$ 7  | 16 $\pm$ 2  | 48 $\pm$ 4  | 61 $\pm$ 9  | 82 $\pm$ 6 | 22 $\pm$ 2 | 47 $\pm$ 3 |

En effet, le rendement local fournit une indication intéressante sur les performances épuratoires du FFV, notamment sur l'effet de la matière accumulée en surface et de la couche saturée en eau. Il est possible de remarquer que le rendement local en  $N_{TOT}$  pour 0 % - 50 % - 100 % de recirculation a été de 18-27 % pour FFV1 et 33-35 % pour FFV2, à l'exception de 50 % de recirculation en été (plus de 10 % d'élimination supplémentaire) où la charge organique appliquée a été la plus importante.



### 3.3.3 Bilan massique en azote total

La charge massique en  $N_{TOT}$  entrante, considérée en fonction de la concentration en  $N_{TOT}$  de l'effluent brut entrante, a été de 32 ; 30,1 ; 22,2 ; 19,9 g  $N.m^{-2}.j^{-1}$  (sur le filtre en fonctionnement) pour les ratios de recirculation à 0 %, 50 %, 100 %, 150 % respectivement (*Figure 33*).

La charge massique d'azote retenue en surface du filtre, basée sur la fraction particulaire, a été estimée à 6,4 ; 6,1 ; 4,4 ; 4 g  $N.m^{-2}.j^{-1}$  pour les ratios de recirculation à 0, 50 %, 100 %, 150 % respectivement. La biomasse végétale a été estimée à 1,85 kg matière sèche. $m^{-2}$  pour FFV1 et 1,16 kg matière sèche. $m^{-2}$  pour FFV2. D'après l'IWA (2000), une hypothèse a été prise sur la quantité d'azote assimilée par la plante, de  $0,44 \pm 0,24$  g  $N.m^{-2}.j^{-1}$ , ce qui représente 1,5 à 2 % de la charge en  $N_{TOT}$  entrante.

La charge massique d'azote en sortie des FFV, dissociée pour les  $N-NO_x$  et les NTK tient compte de l'évapotranspiration moyenne des végétaux et également de la fraction d'eau retenue dans la matière accumulée en surface des FFV en été ( $T = 18,4 \pm 1,5$  °C) :

- $15,2 \pm 1,2$  cm. $j^{-1}$  ( $n = 12$ ) pour FFV1 (25 à 39 % de la charge hydraulique totale entrante)
- $6,4 \pm 0,4$  cm. $j^{-1}$  ( $n = 12$ ) pour FFV2 (11 à 17 % de la charge hydraulique totale entrante).

Cependant, ces valeurs ont pu être légèrement surestimées car l'expérimentation a été effectuées sur une bâchée. Il aurait été préférable d'effectuer cette expérience à la fin d'un cycle d'alimentation afin de récupérer la totalité de la bâchée.

Il est logique que la charge massique de sortie en azote à 0 % de recirculation soit plus élevée. Les ordres de grandeur sont de 14,7 g  $N.m^{-2}.j^{-1}$  pour FFV1 et 18,1 g  $N.m^{-2}.j^{-1}$  pour FFV2, dû à une élimination non satisfaisante de l'azote par rapport aux conditions de recirculation. Puis la charge massique en  $N_{TOT}$  rejetée semble décroître lorsque le ratio de recirculation augmente. Cependant, il convient de rester prudent sur l'interprétation de ces résultats car les charges organiques et azotées appliquées sont environ 30 % plus faibles à 100 et 150 % de recirculation.

En outre, il a été mis en évidence dans notre étude que même si les concentrations en  $N_{TOT}$  en sortie du filtre FFV1 sont plus élevées qu'à la sortie de FFV2 (*Figure 32*), la charge massique en azote rejetée dans l'environnement peut être plus faible grâce au phénomène d'évapotranspiration des végétaux et de l'effet « éponge » de la couche de matière accumulée.

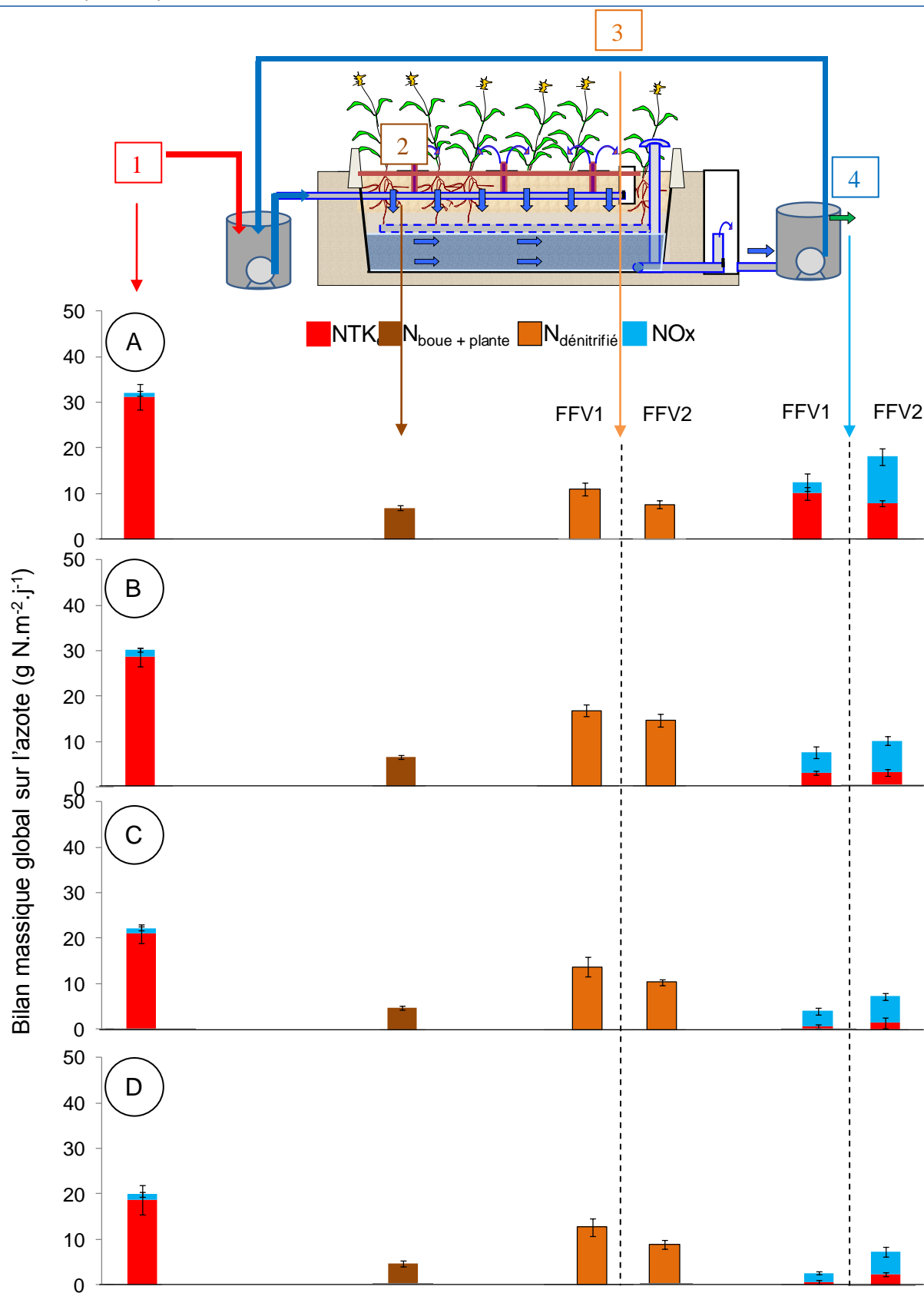


Figure 33: Bilan massique global sur l'azote en été sur FFV1 et FFV2 (exprimé en  $\text{g N.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  sur le filtre alimenté) pour le témoin (A) et les différents ratios de recirculation (B : 50 % ; C : 100 % ; D : 150 %) (1: Effluent brut; 2: matière accumulée + plante; 3: dénitrifié; 4: Effluent traité)

En effet, la charge azotée rejetée a été 19 %, 22 %, 45 % et 64 % plus faible pour FFV1 que celle calculée pour FFV2 pour les ratios de recirculation à 0 %, 50 %, 100 % et 150 % respectivement. La charge massique de sortie en  $N_{TOT}$  a été la plus faible pour 150 % de recirculation pour FFV1 avec  $2,7 \text{ g N.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  rejeté dans le milieu récepteur contre  $7,3 - 7,4 \text{ g N.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour FFV2 à 100-150 %.

De ce fait, la fraction d'azote dénitrifiée a été plus importante pour FFV1 par rapport à FFV2 de 45 %, 13 %, 24 %, 31 % respectivement pour les ratios de recirculation à 0 %, 50 %, 100 % et 150 %.

### 3.4 Profil d'oxygénation de FFV2

Les pourcentages d'oxygène saturé à 10 cm de profondeur (*Figure 34A*) et à 50 cm de profondeur (*Figure 34B*) dans le filtre FFV2 sont présentés en fonction des périodes d'alimentation et de repos en été. Le pourcentage d'oxygène saturé à 70 cm de profondeur dans la partie saturée n'a pas été représenté car il a été nul dans le volume de pores quel que soit le ratio de recirculation utilisé et la période d'alimentation ou de repos, ce qui témoigne des conditions anoxiques à cette profondeur.

Initialement, le pourcentage d'oxygène saturé est compris entre 20 et 21 % à 10 cm de profondeur, ce qui correspond à celui de l'air atmosphérique. Durant la période d'alimentation, on observe une variation du pourcentage en oxygène saturé à 10 cm et 50 cm de profondeur en lien avec les différentes bâchées appliquées.

A 10 cm de profondeur, une diminution du pourcentage d'oxygène saturé est observée en fonction du temps d'alimentation. Après 3 jours d'alimentation, le pourcentage d'oxygène saturé est compris entre 9 et 12 % pour 0 % et 100 % de recirculation. Par contre, le pourcentage d'oxygène saturé est plus faible pour les taux de recirculation de 50 % et 150 % avec une teneur inférieure à 5 % en oxygène saturé au terme de la période d'alimentation. La ré-oxygénation complète à 10 cm de profondeur est observée après 1 jour de repos quel que soit le ratio de recirculation.

D'une manière générale, le pourcentage d'oxygène saturé à 50 cm de profondeur est d'autant plus faible que le ratio de recirculation augmente. De plus, des teneurs nulles en oxygène saturé ont été observées pour le taux de recirculation de 150 % à trois reprises. Bien que la ré-oxygénation à cette profondeur ne nécessite que 2 jours pour le ratio de recirculation à 50 %, il faut compter 4,5 jours de repos à 100 % et 150 % de recirculation.

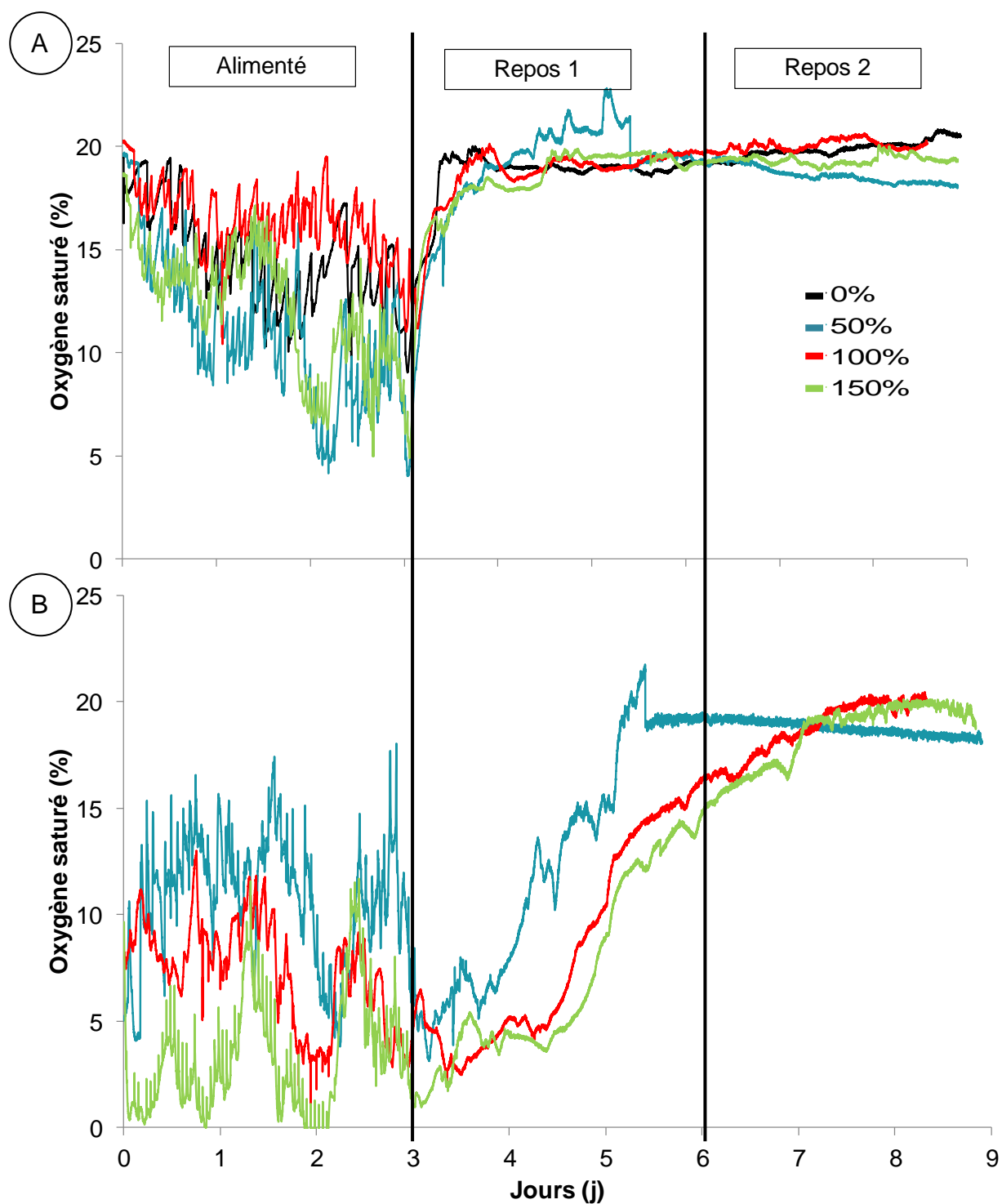


Figure 34: Oxygène saturé (en %) mesuré au 3<sup>ème</sup> cycle d'alimentation pour le témoin et les ratios de recirculation à 10 cm (A) et 50 cm (B) de profondeur en fonction de la période d'alimentation et des périodes de repos

## 4 DISCUSSION

### 4.1 Mécanismes d'élimination de l'azote

L'hypothèse d'une assimilation végétale de 1,5-2 % ( $\approx 0,44 \text{ g N.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) de la charge massique en  $\text{N}_{\text{TOT}}$  entrante a été considérée dans cette étude. Cette valeur est légèrement inférieure à ce qui a été mesuré par Tuncsiper (2009) sur un FFV planté de *Phragmites australis* (7 %  $\approx 0,29 \text{ g N.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) mais en accord avec l'étude de Kantawanichkul *et al.* (2003) dans laquelle une accumulation de 4 % de la charge azotée entrante par du *Scirpus* a été observée (0,21-0,66  $\text{g N.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ). La plupart des études dans le domaine des marais artificiels montre que l'azote accumulé par voie végétale est inférieur à 10 % de l'élimination de l'azote (Kadlec *et* Wallace, 2008).

Par ailleurs, la volatilisation de l'ammoniaque n'a certainement pas été un mécanisme majeur compte tenu des températures inférieures à 30 °C (16,7 °C en moyenne) et du pH de sortie généralement inférieur à 7,6 (Tanner *et al.*, 1999).

Les processus de nitrification-dénitrification sont généralement considérés comme les mécanismes majeurs de l'élimination de l'azote dans les marais artificiels (Brix *et* Schierup, 1990 ; Tanner *et al.*, 1999).

La petite échelle des FFV (2,5 m<sup>2</sup>) ne nous a pas permis d'effectuer un prélèvement intermédiaire à l'interface de la partie insaturée et saturée du filtre. La mesure des paramètres physico-chimiques (pH, potentiel rédox), l'alcalinité ou les performances épuratoires au niveau intermédiaire aurait permis une meilleure compréhension et une localisation précise des mécanismes d'élimination sur l'azote. Néanmoins, la réduction de  $\text{N-NH}_4$  à plus de 80 % accompagnée d'une production de  $\text{N-NO}_3$ , la diminution du pH en sortie des FFV (probablement en lien avec une consommation de l'alcalinité de l'effluent) ainsi que le pourcentage d'oxygène saturé positif (> 5% à 10 cm de profondeur et variable à 50 cm de profondeur) permettent de confirmer la présence de la réaction de nitrification dans la partie insaturée du FFV.

Les limites de la nitrification peuvent être liées aux propriétés physico-chimiques de l'effluent à traiter (Henze *et al.*, 1995 ; Reed *et al.*, 1995) (biodégradabilité,  $\text{pH} < 5,8$ ) et à la disponibilité de l'oxygène atmosphérique dans la partie insaturée du FFV. D'ailleurs, le gradient d'accumulation de matière en surface du FFV (dans notre cas différent sur les deux FFV) est susceptible de gêner la diffusion de l'oxygène atmosphérique vers le média filtrant

et ainsi assurer le maintien des conditions aérobies. D'autre part, cette couche de matière accumulée permet la rétention des matières particulaires (Liénard *et al.*, 1990), ce qui comprend environ 20 % de la charge entrante en NTK (Deronzier *et al.*, 2005). Ceci constitue une part non négligeable de l'élimination de l'azote dans le procédé.

La dénitrification permet la réduction des nitrates en azote gazeux (Hauck, 1984) en condition anoxie. Cette réaction n'est possible qu'en présence de carbone organique facilement dégradable et de nitrates (ratio DCO/N-NO<sub>3</sub> > 4) (Aubry, 2003). D'une part, des conditions anoxies sont généralement observées dans des « microzones » autour des rhizomes. Une dénitrification partielle de l'effluent de 20-30 % est ainsi possible grâce au carbone exsudé par les racines (Crumpton *et al.*, 1993) dans la partie insaturée du FFV.

Dans notre étude, la mesure du pourcentage d'oxygène saturé a permis de confirmer les conditions anoxies dans la couche saturée en eau dans la partie drainante du FFV. Par contre, la concentration en DCO et en N-NO<sub>3</sub> de l'effluent avant passage dans cette couche saturée n'a pas pu être déterminée.

Selon l'hypothèse simplificatrice suivante, il est possible de vérifier que le ratio DCO/N-NO<sub>3</sub> de l'effluent à l'interface de la partie saturée et insaturée est probablement inférieur à 4 :

- Environ 50 % de la DCO soluble (facilement dégradable) est contenue dans une eau usée brute (1000 mg DCO.L<sup>-1</sup>). Entre 50 et 80 % de la DCO soluble est dégradée dans la partie insaturée. La concentration en DCO de l'effluent à l'interface de la couche saturée serait alors  $\approx 50 - 90 \text{ mg DCO.L}^{-1}$ .
- La production de N-NO<sub>3</sub> est comprise entre 40 - 70 mg N-NO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> (valeur mesurée en sortie du FFV).

Cette hypothèse montre que le ratio DCO/N-NO<sub>3</sub> serait au maximum = 2,3 ce qui est inférieur au ratio DCO/N-NO<sub>3</sub> de 4 pour assurer la dénitrification totale des effluents. De plus, la concentration en DCO à la sortie du FFV a été généralement très faible (< 125 mg DCO.L<sup>-1</sup>) dans notre étude, supposant que la disponibilité du carbone organique a été le facteur limitant à la réaction de dénitrification (Henze *et al.*, 1995 ; Tanner *et al.*, 1999, 2012). Toutefois, cette hypothèse ne permet pas d'être catégorique concernant la réaction de dénitrification dans la couche saturée en raison de l'absence de prélèvement.

En outre, l'étude de Dong *et Sun* (2007) a démontré l'existence du mécanisme d'élimination Anammox à l'interface de la partie insaturée et saturée d'un FFV, combinée avec les réactions de nitrification/dénitrification néanmoins largement majoritaires.

## 4.2 Influence de la couche de matière accumulée en surface

La quantité de matière accumulée en surface des FFV peut être assimilée à la maturité du système. Considérons l'étude de Molle *et al.* (2005) qui mentionne le curage de 13,2 kg matière sèche.m<sup>-2</sup> en surface d'un FFV à Gensac-la-Pallue (Dept 85, France) après 14 années de fonctionnement. Dans notre étude, on peut alors estimer que FFV1 est en opération depuis 5,3 ans et FFV2 depuis 2,6 ans. Or, le démarrage des FFV a été effectué moins de 2 ans auparavant. Les conditions de surcharge organique appliquées sur FFV1 au démarrage de l'installation ont conduit à des problèmes de dégradation de la matière organique avec une minéralisation incomplète mesurée à la fin du suivi intensif en novembre 2011 (teneur en matière organique 10 % supérieure sur FFV1). Le relargage aléatoire de MES et matières carbonées (y compris de la matière accumulée) observé en sortie du filtre FFV1 peut être mis en relation avec la période de démarrage. De plus, des difficultés d'infiltration à travers la couche de matière accumulée ont été observées avec un flaquage anormalement long en période estivale sur FFV1 (> 15 min).

Un colmatage a été observé en 2012 (problème d'infiltration, couleur jaune des roseaux) et est vraisemblablement lié avec cette période de démarrage. Il convient alors de rappeler que le bon fonctionnement d'un premier étage d'une filière française dépend de la charge hydraulique et organique appliquée lors de la 1<sup>ère</sup> année, généralement inférieures à 50 % des charges nominales (données VOISIN). Dans notre étude, la surcharge organique sur FFV1 a conduit au colmatage après seulement 2,5 années de fonctionnement. Cela peut expliquer en partie les performances épuratoires en azote inférieures du filtre FFV1 par rapport à FFV2. En effet, la meilleure diffusion de l'oxygène atmosphérique à travers la couche de matière accumulée du filtre FFV2 peut expliquer une nitrification plus poussée des effluents et donc les meilleurs rendements en N-NH<sub>4</sub>/NTK de FFV1.

## 4.3 Effet de la couche saturée

En considérant les rendements locaux sur le N<sub>TOT</sub> (basés sur les concentrations) pour une charge organique inférieure à 300 g DCO.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>, l'élimination de 20-30 % en N<sub>TOT</sub> sur FFV1 (19 % de la hauteur totale saturée) est similaire à ce qui est généralement enlevé sur une filière française classique (Paing *et al.*, 2006). Par contre, le filtre FFV2 (38 % de la hauteur totale saturée) a permis d'éliminer en moyenne 10 % de N<sub>TOT</sub> supplémentaire. Ce résultat est légèrement inférieur à l'étude réalisée par Molle *et al.*, (2008) sur un FFV d'un 1<sup>er</sup> étage d'une

filrière française classique (38 % de la hauteur totale saturée) avec 43 % d'élimination en  $N_{TOT}$ .

Les résultats obtenus dans notre étude accompagnés de la comparaison avec l'étude de Molle *et al.* (2008) montrent que deux paramètres ont probablement été limitants sur l'élimination en  $N_{TOT}$  :

- le temps de passage théorique de l'effluent dans la couche saturée,
- le garnissage du FFV.

D'une part, l'utilisation d'une couche saturée deux fois plus haute pour FFV2 conduira théoriquement à un temps de passage de l'effluent plus long par rapport à FFV1. Il est supposé qu'un temps de contact suffisant entre les microorganismes dénitrifiants et le substrat (nitrate et carbone organique) conduit à la réduction des  $N-NO_3$  (Langergraber *et al.*, 2009). A titre d'exemple, les temps de passage théoriques, en négligeant le temps de percolation dans la partie insaturée, ont été pour FFV2 :  $\tau = 0,4$  jours à  $48 \text{ cm.j}^{-1}$  (100 % de recirculation) et  $\tau = 0,7$  jours à  $29 \text{ cm.j}^{-1}$  (0 % recirculation). Cependant, il n'est pas évident d'observer une différence d'élimination en  $N_{TOT}$  au niveau local pour ces deux charges hydrauliques appliquées (Figure 32). Il est alors très probable qu'un temps de passage minimum soit requis pour la dénitrification des effluents.

D'autre part, l'utilisation de Mayennite® 2-4 mm en tant que matériau filtrant en surface du FFV a vraisemblablement permis une meilleure dégradation du carbone qu'avec l'utilisation d'un gravier classique. Un rendement de 87 % en DCO (dont plus de 80 % au niveau intermédiaire) a été rapporté sur un procédé compact garni de ce même matériau en surface (Prigent *et al.*, 2012). Ceci suppose que la source de carbone organique pourrait être limitante sur la réaction de dénitrification dans notre étude. Des analyses complémentaires seraient toutefois souhaitables. Par ailleurs, l'étude de Langergraber *et al.* (2009) montre une réduction en  $N_{TOT}$  de 53 % sur un FVV saturé (27 % de la hauteur totale saturée ;  $\tau = 0,8$  jours) garni de gravier 2-4 mm. Bien que 95 % d'élimination en DCO soit observée, une mesure à l'interface de la partie insaturée/saturée n'a pas été possible compte tenu de la surface réduite des FFV pour vérifier le ratio DCO/ $N-NO_3$ .

En outre, nos résultats montrent un rendement local en  $N_{TOT}$  maximum de 40 % (FFV1) et 49 % (FFV2) à 50 % recirculation en été lorsque la charge organique est égale à  $401 \text{ g DCO.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . Bien que la concentration en DCO n'ait pas pu être déterminée au niveau intermédiaire



dans le FFV (interface partie insaturée/saturée), on peut supposer que lors de fortes charges organiques, la quantité de carbone organique permet l'augmentation du ratio DCO/N-NO<sub>3</sub> et ainsi une meilleure dénitrification dans la couche saturée.

#### **4.4 Effet de la recirculation**

Sans recirculation, les performances épuratoires du FFV sont similaires au procédé Ecophyltre® avec des rendements supérieurs à 85 % sur les MES et la DCO et 70 % en NTK (Prigent *et al.*, 2012). Par ailleurs, ces performances sont meilleures qu'un 1<sup>er</sup> étage de la filière classique française garni de gravier (78-79 % en DCO et 60 % en NTK) mais inférieures par rapport à la filière complète à 2 étages (> 90 % en DCO et en NTK) (Molle *et al.*, 2005 ; Paing *et al.*, 2006).

Le rendement de nitrification plus élevé dans notre étude (au minimum 10 %) par rapport à un 1<sup>er</sup> étage d'une filière classique peut être expliqué par la nature du matériau utilisé (Mayennite®) mais également la profondeur du massif de filtration (1,5 à 1,7 fois plus élevée) qui favorisent le développement de microorganismes nitrifiants.

L'emploi de la recirculation a permis de :

- Respecter la norme de rejet de l'Arrêté du 22 juin 2007 pour le filtre FFV2 quel que soit le ratio de recirculation appliqué. Cependant, un dépassement a été observé en sortie du filtre FFV1 à 50 % printemps (*cf. Tableau 11*),
- L'augmentation de l'élimination en NTK et N<sub>TOT</sub> jusque 100 % de recirculation,
- La réduction de la charge polluante vers le milieu récepteur.

Premièrement, la recirculation de l'effluent traité a entraîné la dilution de l'effluent brut permettant une dégradation supérieure à 80 % de la matière carbonée. Cependant, un relargage aléatoire de MES à la sortie de FFV1 a été observé, de manière très concordante avec l'étude de Prost-Boucle *et Molle* (2012) pouvant s'expliquer par l'augmentation de la charge hydraulique liée à l'augmentation de la recirculation.

Deuxièmement, l'amélioration des performances épuratoires en azote du procédé a été observée jusqu'à un taux de recirculation de 100 %. Au-delà de ce ratio, à 150 % de recirculation, une baisse des rendements locaux en NTK et N<sub>TOT</sub> a été observée tandis que d'un point de vue global, les rendements en azote ont été légèrement inférieurs en

comparaison des résultats obtenus à 100 % de recirculation. Ici, la dilution de l'effluent d'entrée a permis de « masquer » l'élimination biologique moyenne de l'azote dans le FFV.

La charge hydraulique totale appliquée à 150 % de recirculation a été de  $60 \text{ cm.j}^{-1}$  avec 24 bâchées journalières. Si la charge hydraulique en effluent brut avait été de  $38 \text{ cm.j}^{-1}$  (ou charge hydraulique nominale préconisée par Molle *et al.* (2005)), la charge hydraulique totale aurait été de  $114 \text{ cm.j}^{-1}$ . Malgré cela, nos résultats obtenus à  $\approx 50$  % de la charge hydraulique nominale à 150 % de recirculation ont tout de même permis de caractériser les limites du procédé. Bien que la différence d'oxygénation à 10 cm de profondeur soit difficile à interpréter entre les différents ratios de recirculation, il est observé à 50 cm de profondeur que plus le ratio de recirculation augmente et plus l'oxygénation du FFV décroît rapidement avec un minima à 150 % de recirculation (*Figure 34*). Il est alors fort probable que le taux de nitrification puisse être affecté à ce taux de recirculation. A pleine échelle, le changement de bassins s'effectue souvent tous les 3.5 jours sur la filière française (1 visite hebdomadaire de l'agent d'entretien) pour une facilité d'exploitation. Cela confirme, d'après nos résultats, que plus de 3 jours d'alimentation consécutifs pourraient engendrer une absence d'oxygène à 50 cm de profondeur et donc une diminution des rendements de nitrification.

Globalement, l'élimination du carbone et la nitrification a été meilleure au printemps pour les charges hydrauliques appliquées les plus faibles et un nombre de bâchées journalières réduit. Ceci est en accord avec différentes études (Bancolé *et al.*, 2003 ; Kantawanichkul *et Neamkam*, 2003 ; Molle *et al.*, 2008 ; Torrens *et al.*, 2009). En effet, ces auteurs précisent que l'élimination du carbone et l'oxydation de l'azote sont dépendantes de la charge hydraulique appliquée et du nombre de bâchées journalières. A titre d'exemple, une diminution des performances en azote est observée après 4 jours d'alimentation sur un 1<sup>er</sup> étage d'une filière française avec une charge hydraulique de  $75\text{-}80 \text{ cm.j}^{-1}$ , soit 30-32 bâchées journalières (Molle *et al.*, 2008). La diffusion de l'oxygène est limitée si les bâchées sont trop fréquentes ce qui inhibe alors la réaction de nitrification (Torrens *et al.*, 2009).

Finalement, le 1<sup>er</sup> étage d'une filière française garni de Mayennite®, muni d'une couche saturée et d'un ratio de recirculation de 100 % permet des performances similaires à 2 étages en période estivale. Les performances épuratoires sur les MES, la pollution carbonée (niveau de rejet D4), l'azote Kjeldhal ( $< 20 \text{ mg NTK.L}^{-1}$ ) et les meilleurs rendements sur l'azote total (50 % de rendement) ont été observés avec une charge hydraulique de  $48 \text{ cm.j}^{-1}$  pour une emprise au sol de  $1,8 \text{ m}^2.\text{EH}^{-1}$ . Cependant, les expériences n'ont pas été effectuées en période

hivernale. Bien que l'élimination en MES et en pollution carbonée ne soit pas affectée par la diminution de la température (Langergraber *et al.*, 2009), les cinétiques de nitrification et de dénitrification peuvent être ralenties pour des températures inférieures à 8 °C. De ce fait, il peut être conseillé de limiter la recirculation des effluents en hiver.

#### 4.5 Charge en azote traitée

La relation entre les performances épuratoires mesurées et les bilans massiques réalisés sur l'azote sur les FFV peut paraître contradictoire. En effet, bien que les concentrations en azote soient plus élevées à la sortie de FFV1, la charge azotée rejetée vers le milieu récepteur est inférieure au FFV2. L'évapotranspiration de la biomasse végétale et le pouvoir de rétention en eau de la couche de matière accumulée plus importantes sur FFV1 ont contribué à une réduction du volume de sortie plus de deux fois supérieure jusqu'à 15 cm.j<sup>-1</sup> en moyenne (25 à 39 % de la charge hydraulique totale entrante). L'ordre de grandeur de la fraction d'eau évapotranspirée par le *Phragmites australis* est en accord avec l'étude de Meuleman *et al.* (2003) qui mesurent un taux d'évapotranspiration moyen sur l'année de  $\approx 13$  % de la charge hydraulique entrante avec  $\approx 31$  % en période estivale. D'autre part, la couche de matière accumulée a joué un effet « éponge » (Chazarenc *et* Merlin, 2005) et il est probable qu'une fraction de cette eau ait été évaporée.

Le *Tableau 13* présente la comparaison des performances épuratoires en azote de FFV saturé et/ou recirculé en France et à l'international. Les charges en azote traitées sur FFV2 sont basées sur les concentrations car l'ensemble des études répertoriées ne prend pas en compte l'évapotranspiration. Le choix d'intégrer FFV2 dans ce tableau a été porté par ses plus faibles concentrations de sortie obtenues en N<sub>TOT</sub>, paramètre généralement retenu pour représenter l'efficacité d'un procédé d'épuration de traitement des eaux usées en France. Notons que les charges en N<sub>TOT</sub> traitées ont été présentées de deux manières en tenant compte du filtre en fonctionnement et de la surface totale (prise en compte des périodes de repos).

Sur un 1<sup>er</sup> étage d'un FFV saturé, la charge azotée traitée de 2,6 g N<sub>TOT</sub>.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> est légèrement inférieure à ce qui est reporté dans la littérature, à savoir 2,7 g N<sub>TOT</sub>.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> par Langergraber *et al.* (2009) et 3 g N<sub>TOT</sub>.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> par Molle *et al.* (2008) pour une couche saturée à 27 et 38 % respectivement (*Tableau 13*).

Il a été observé que lorsque la charge organique est supérieure à  $300 \text{ g DCO.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ , une charge azotée supérieure à  $15 \text{ g N}_{\text{TOT}}.\text{m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  est traitée. Ce constat, vérifié dans notre étude à 50 % de recirculation, est confirmé par les études de Kantawanichkul *et al.* (2003), Prost-Boucle *et Molle* (2012) et Molle (2012).

Par ailleurs, il semble ressortir dans notre étude et d'après la synthèse d'études expérimentales qu'un taux de recirculation de 100 % (Prost-Boucle *et Molle*, 2012) et une couche saturée de 38 % (rapportée à la hauteur totale) (Molle *et al.*, 2008) contribuent à une réduction maximum de la concentration de sortie en  $\text{N}_{\text{TOT}}$  sur un FFV.

**Tableau 13: Comparaison des charges organiques et azotées appliquées/traitées sur des FFV saturés et/ou recirculés sur le filtre alimenté (\* avec la prise en compte des périodes de repos)**

| FFV                           | Auteur                               | Effluent               | Recirculation (%) | Saturation (%) | Charge en DCO (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> ) | Charge en TKN (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> ) | Charge en N <sub>TOT</sub> traité (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> ) | Concentration en N <sub>TOT</sub> (mg.L <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------|--------------------------------------|------------------------|-------------------|----------------|---|---|---|---|
| <b>Saturé et/ou recirculé</b> | <b>Cette étude</b>                   | eaux usées brutes      | -                 | 38             | 293 (98)*   | 31,2 (10)*  | 7,8 (2,6)*  | 71  |
|                               |                                      |                        | 50                |                | 401 (134)*  | 28,5 (10)*  | 16,7 (5,6)*   | 41  |
|                               |                                      |                        | 100               |                | 191 (64)*   | 21 (7)*   | 10,9 (3,6)*   | 42  |
|                               |                                      |                        | 150               |                | 176 (59)*   | 18,7 (6)*   | 8,4 (2,8)*  | 53  |
| <b>Recirculé</b>              | <b>Prost-Boucle et Molle (2012)</b>  | eaux usées brutes      | 50                | -              | 396 (132)*  | 40 (13)*  | 20 (7)*   | 56  |
|                               |                                      |                        | 100               | -              | 188 (63)*   | 21 (7)*   | 13 (4)*   | 42  |
|                               |                                      |                        | 100               | -              | 266 (89)*   | 60 (20)*  | 6 (2)*  | 55  |
| <b>Saturé</b>                 | <b>Molle et al. (2008)</b>           | eaux usées brutes      | -                 | 38             | 190 (63)*   | 27 (9)*   | 9 (3)*  | 34  |
|                               |                                      |                        | -                 | 68             |   |   | 5 (1,7)*  | 43  |
|                               | <b>Langergraber et al. (2009)*</b>   | eaux usées secondaires | -                 | 27             | 33  | 4,9   | 2,7   | 35  |
| <b>Saturé et recirculé</b>    | <b>Kantawanichkul et al. (2003)*</b> | effluent de porcherie  | 100               | non précisé    | 16  | 6   | 5   | 97  |
|                               |                                      |                        |                   |                | 36  | 12  | 7   | 175   |
|                               |                                      |                        |                   |                | 69  | 25  | 19  | 97  |
|                               | <b>Molle et al. (2012)</b>           | eaux usées brutes      | 50                | non précisé    | 313 (104)*  | 25 (8)*   | 15 (5)*   | 49  |

## 5 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS TECHNIQUES

L'étude fait ressortir les points suivants :

- La couche saturée, qui présente des conditions anoxiques, permet d'améliorer le temps de contact entre l'effluent à traiter et les microorganismes dénitrifiants,
- La recirculation entraîne la dilution de l'effluent d'entrée et l'augmentation des rendements d'élimination des polluants d'un point de vue global sur le procédé.

Pour optimiser les performances sur l'azote total, les recommandations suivantes peuvent être formulées. D'une part, le matériau de surface doit être préalablement sélectionné pour permettre une infiltration du carbone organique dans la couche saturée. L'utilisation d'un gravier 2 – 4 mm permettrait, selon les résultats de cette étude menée avec de la Mayennite®, d'apporter légèrement plus de carbone dans la couche saturée.

Les charges hydraulique et organique appliquées au démarrage d'une filière française par FPR conditionnent le bon fonctionnement ultérieur du procédé en termes de performances épuratoires. En effet, si des surcharges organiques sont opérées lors du démarrage (supérieure à 50 % du nominal), la minéralisation de la matière organique risquera d'être incomplète. De plus, un rejet aléatoire de matières particulières est susceptible d'avoir lieu. Dans le cas où la charge hydraulique est proche du nominal au démarrage de la station, la fréquence des périodes d'alimentation et de repos pourra être augmentée (par exemple 2 jours d'alimentation pour 4 jours de repos)

D'autre part, la couche insaturée devra être suffisante pour assurer au minimum 80 % de nitrification (Langergraber *et al.*, 2009) afin d'avoir une source de N-NO<sub>3</sub> suffisante pour la dénitrification. La hauteur de la couche insaturée d'un FFV (pour une hauteur totale de 1 m) doit être au minimum de 60 % de la hauteur totale pour permettre la réaction de nitrification. En effet, l'étude de Molle *et al.* (2008) montre qu'une couche insaturée de 25 cm (32 % insaturée) garantit seulement 50 % de nitrification.

En contrepartie, la hauteur de la couche saturée doit être choisie de manière à assurer un temps de contact (basé sur le temps de passage théorique) supérieur à 0,4 jours jour sur le filtre en fonctionnement. Dans le cas d'une installation à pleine échelle, le fond des 3 bassins

est généralement connecté et la colonisation des microorganismes dénitrifiants pourra alors être plus longue.

Le dimensionnement d'un filtre partiellement saturé muni d'une recirculation dépend des normes de rejet / pourcentage d'élimination des polluants demandé en termes de  $N_{TOT}$ . Dans chaque cas de figure considéré, des concentrations inférieures à 35 mg MES.L<sup>-1</sup> ; 125 mg DCO.L<sup>-1</sup> et 25 mg DBO<sub>5</sub>.L<sup>-1</sup> sont généralement requises.

Notre retour d'expérience sur ce procédé (100 % de recirculation et 38 % de la hauteur totale saturée) nous permet de garantir une concentration en NTK inférieure à 20 mg NTK.L<sup>-1</sup> avec un rendement d'élimination en  $N_{TOT}$  de 50 % ; c'est-à-dire une concentration de sortie inférieure à 45 mg  $N_{TOT}$ .L<sup>-1</sup>. L'alimentation pourra être effectuée sur une période de 7 jours avec 14 jours de repos à une charge hydraulique inférieure ou égale à 48 cm.j<sup>-1</sup>. Cependant, une alimentation sur 3 jours et une mise au repos des filtres sur 6 jours est conseillée pour éviter le problème de réoxygénation du massif de filtration. Dans le cas d'un réseau unitaire, la recirculation devra être limitée par temps de pluie pour éviter les surcharges hydrauliques (> 60 cm.j<sup>-1</sup>) ce qui peut, en hiver, limiter la réaction de nitrification.

Une emprise au sol inférieure ou égale 1,3 m<sup>2</sup>.EH<sup>-1</sup> peut conduire à un relargage de MES. L'utilisation d'une noue végétalisée est une solution envisageable pour retenir ces matières particulaires (Prost-Boucle *et* Molle, 2012). Il est recommandé d'utiliser un dimensionnement de 1,8 m<sup>2</sup>.EH<sup>-1</sup> pour éviter ces problèmes de relargage en matière particulaire.

L'utilisation d'un FFV saturé et recirculé (1,8 m<sup>2</sup>.EH<sup>-1</sup>) présente, qui plus est, des avantages économiques par rapport à la filière française classique. Premièrement, la réduction de 10 % de la surface de traitement permet de réduire la quantité de matériau filtrant. Deuxièmement, l'utilisation d'un seul étage de traitement nécessite seulement une surface totale de l'ouvrage (comprenant les espaces verts) d'environ 3 m<sup>2</sup>.EH<sup>-1</sup> et permet une réalisation des ouvrages facilitée (déblai, pose de la géomembrane, garnissage des filtres). Finalement, si la recirculation des effluents traités est effectuée de manière gravitaire, la consommation énergétique de ce système peut alors être très limitée.

Sur la base des résultats préliminaires obtenus, la première station d'épuration composée d'un premier étage avec une couche saturée (38 % de la hauteur totale) sans recirculation a été

mise en service en juillet 2011 à Saint-Agil (Dept 41 ; 1,2 m<sup>2</sup>.EH<sup>-1</sup> ; 200 EH). Les charges hydrauliques et organiques sont actuellement de 22 % et 15 % respectivement. Bien qu'un rendement de 40 % en N<sub>TOT</sub> ait été observé à l'issue d'un bilan 24h après 9 mois de fonctionnement, la station d'épuration est encore en période de démarrage (formation de la couche de matière accumulée en surface). Le retour d'expérience est positif et la réalisation de nouveaux bilans 24h est programmée en 2012-2013.

Deux autres stations ont été réalisées (Sognolles-en-Montois – Dept 77; Le Loroux – Dept 35) et deux supplémentaires sont prévues au cours de l'année 2012 (Combres – Dept 28 ; Clévilliers – Dept 28) (*Tableau 14*).

**Tableau 14: Station d'épuration à pleine échelle composée d'un premier étage à flux vertical saturé avec/sans recirculation**

| Département | Ville                | Construction | Capacité (EH) | 1 <sup>er</sup> étage           | 2 <sup>nd</sup> étage                 | Recirculation                   |
|-------------|----------------------|--------------|---------------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| 28          | Clévilliers          | 2012         | 650           | FFV saturé<br>680m <sup>2</sup> | Filtre à sable<br>520m <sup>2</sup>   | non                             |
| 28          | Combres              | 2012         | 350           | FFV saturé<br>432m <sup>2</sup> | Filtre à sable<br>288m <sup>2</sup>   | non                             |
| 35          | Le Loroux            | 2012         | 500           | FFV saturé<br>608m <sup>2</sup> | Filtres à sable<br>408 m <sup>2</sup> | sortie 1 <sup>er</sup><br>étage |
| 77          | Sognolles-en-Montois | 2011         | 550           | FFV saturé<br>828m <sup>2</sup> | Filtre à sable<br>552m <sup>2</sup>   | sortie 2 <sup>nd</sup> étage    |

Ainsi, le suivi de stations d'épuration à pleine échelle permettrait de confirmer les performances épuratoires obtenues à l'échelle pilote.

Des perspectives d'études sont évoquées ci-dessous pour améliorer l'élimination de l'azote :

- La réduction de l'emprise au sol permettrait, en théorie, d'apporter plus de carbone organique dans la couche saturée,
- L'utilisation d'un substrat riche en carbone organique exogène (copeaux de bois, fibre de coco) permettrait d'obtenir un ratio suffisant C/N nécessaire à la dénitrification,

Dans notre étude, la diminution de la surface jusque 0,9 m<sup>2</sup>.EH<sup>-1</sup> lors de l'expérience à 50 % été, dû à une charge organique élevée, a permis l'augmentation des rendements jusque 59 % en N<sub>TOT</sub>. Il semble que cette valeur soit proche de la limite d'élimination en azote total dans la configuration de l'étude. D'une part, ce résultat est en accord avec d'autres études (Langergraber *et al.*, 2009 ; Molle, 2012). D'autre part, la mise en place d'un tel dimensionnement en période hivernale conduirait probablement à une nitrification incomplète.



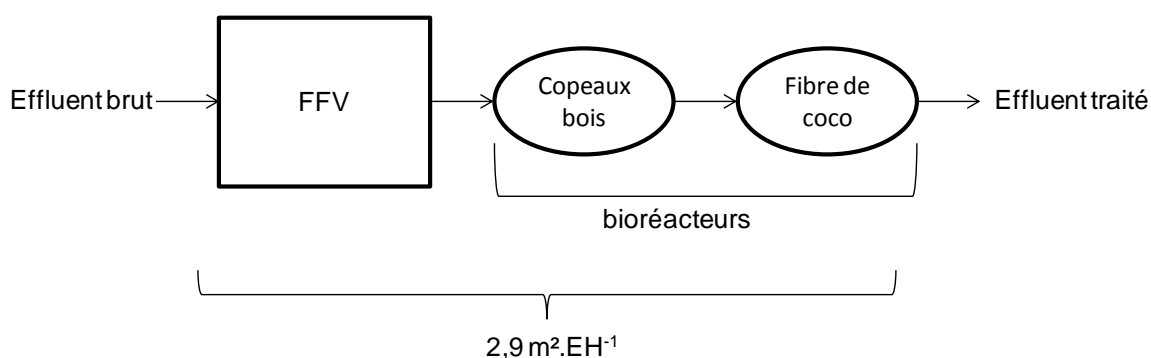


Figure 35: Schéma du couplage d'un FFV avec deux bioréacteurs en série garnis de copeaux de bois (20-50 mm) et de fibres de coco (10-20 mm)

Deux bioréacteurs constitués de copeaux de bois 20 – 50 mm et de fibre de coco 10 – 20 mm placés à la suite d'un FFV garni de gravier 0,5 mm (*Figure 35*) (emprise au sol totale de  $2,9 \text{ m}^2 \cdot \text{EH}^{-1}$ ) ont montré des rendements épuratoires supérieurs à 90 % sur les MES,  $\text{DBO}_5$ ,  $\text{N-NH}_4$  et 83 % sur le  $\text{N}_{\text{TOT}}$  (Tanner *et al.*, 2012). Aucun relargage de matières particulaires ou de carbone n'a été observé. Le remplacement du substrat riche en carbone est estimé à 10-20 ans.

Des expériences supplémentaires doivent être réalisées pour vérifier la réduction du dimensionnement du 1<sup>er</sup> étage et/ou avec cette nouvelle configuration (possibilité de réduction de l'emprise au sol).





# CHAPITRE III : UTILISATION DE MATERIAUX REACTIFS POUR L'ELIMINATION DU PHOSPHORE

## 1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre seront présentés les résultats issus du suivi de deux dispositifs expérimentaux visant à mettre en œuvre des matériaux réactifs pour piéger le phosphore présent dans les eaux usées domestiques. Il ressort de l'étude bibliographique que les matériaux de type coproduit industriel ont le meilleur potentiel pour retenir le phosphore. Les laitiers FAE ont été particulièrement suivis lors de cette étude pour deux raisons :

- Des études très prometteuses ont précédemment été réalisées sur l'utilisation des laitiers d'aciérie de type FAE pour la déphosphatation des eaux usées domestiques à l'échelle du laboratoire au Canada (Drizo *et al.*, 2002, 2006 ; Anjab *et al.*, 2009 ; 2010 ; Claveau-Mallet *et al.* ; 2012), à pleine échelle en Nouvelle-Zélande (Shilton *et al.*, 2005, 2006) et aux Etats-Unis (Weber *et al.*, 2007),
- Une production annuelle de 500 000 tonnes de laitiers FAE sur le territoire français (CTPL, 2010) permet de disposer de ce matériau à un faible coût.

Il ressort de la littérature que plus de 80 % des études sur les coproduits industriels pour traiter le phosphore des eaux usées ont été menées en essais statiques (test batch) (Chazarenc *et al.*, 2008). Or, la communauté scientifique s'accorde à dire qu'il existe une forte disparité entre les résultats obtenus en condition statique et dynamique (essais en colonne par exemple) et il est préférable d'avoir des résultats obtenus en régime dynamique pour connaître le comportement du matériau et sa durée de vie.

En outre, certains chercheurs ont montré de fortes disparités de performances entre des colonnes alimentées en conditions contrôlées en laboratoire et des colonnes alimentées en condition de terrain (Johansson Westholm, 2010). Toutefois, à notre connaissance, aucune étude n'a permis de mettre en relation les points communs/divergents entre les résultats de laboratoire et les résultats de terrain en termes de performances épuratoires et hydrauliques,

de mécanismes réactionnels et de capacité d'accumulation en phosphore. Par ailleurs, le suivi sur le long terme d'essais de terrain (pilotes alimentés en effluent secondaire par exemple) reste peu répandu, principalement en raison des contraintes de mise en œuvre et de gestion associées. Enfin, les études scientifiques sur la revalorisation des matériaux réactifs saturés en phosphore en technique routière ont été évoquées (Comeau *et al.*, 2006) mais n'ont pas été mises en œuvre à ce jour.

Cette étude a permis de caractériser une technologie alternative de déphosphatation compétitive, en termes de performances épuratoires par rapport à une technique conventionnelle telle que l'utilisation de chlorure ferrique. Cependant, des contraintes, principalement liées à limiter les coûts de fonctionnement et d'exploitation, nous ont mené à prendre des décisions arbitraires telles que le choix du laitier sidérurgique (laitier FAE pour limité la réactivité de dissolution du CaO) et sa granulométrie (grossière pour minimiser le colmatage).

La première étape de cette étude a été de caractériser les propriétés physico-chimiques des matériaux réactifs.

Ensuite, ces matériaux ont été mis en place au sein de dispositifs expérimentaux à l'échelle de laboratoire et à échelle pilote. L'étude des performances épuratoire et hydraulique menée conjointement à différentes échelles a conduit aux objectifs suivants :

- L'échelle de laboratoire a permis de déterminer le potentiel d'accumulation en phosphore de 6 colonnes garnies de matériaux réactifs utilisés purs ou en mélanges. La réalisation de mélange de matériaux avait pour objectif la réduction du pH de sortie des effluents générés par le relargage de la chaux du laitier FAE (Xue *et al.*, 2009). L'alimentation des colonnes s'est déroulée en 3 phases avec en premier lieu une alimentation en effluent synthétique en phosphore (phase I), puis un effluent secondaire (phase II) et de nouveau un effluent synthétique (phase III). Les conséquences de l'apport en effluent secondaire ont alors été mises en évidence.
- L'échelle pilote est composée de 4 filtres réactifs à flux sous surfacique alimentés par bâchée en effluent secondaire, mode d'alimentation représentatif d'un fonctionnement d'un filtre à pleine échelle. Premièrement, le suivi et l'optimisation des performances épuratoires en phosphore en fonction des variations saisonnières ont été effectués. Dans un second temps, le développement d'un modèle cinétique couplant les

performances épuratoires et hydrauliques a été utilisé comme outil pour le dimensionnement. Finalement, l'évaluation des propriétés mécaniques et des essais de lixiviation d'un laitier FAE avant et après deux années de traitement du phosphore ont permis de s'assurer de l'innocuité environnementale du matériau en vue d'une revalorisation en technique routière.

- La confrontation des deux échelles a été abordée sur les mécanismes épuratoires et l'hydrodynamique des dispositifs. La capacité d'accumulation maximale en phosphore du laitier FAE y est effectivement étroitement liée. L'emploi de ce paramètre clé, généralement déterminé à l'échelle laboratoire et utilisé pour le dimensionnement d'un filtre réactif à pleine échelle a été discuté.
- Une évaluation technico-économique sur l'implantation d'un filtre réactif à pleine échelle a été comparée à une technique conventionnelle physico-chimique avec l'utilisation de chlorure ferrique. Les critères de choix retenus ont été le degré de traitement en phosphore et la distance d'approvisionnement en laitier FAE jusque la future station d'épuration.

## **2 MATERIELS ET METHODES**

### **2.1 Caractérisation des matériaux**

#### **2.1.1 Matériaux**

Les matériaux de type coproduit industriel, et plus particulièrement les laitiers FAE, ont été identifiés par l'entreprise Jean VOISIN SAS suite à la prise de contact avec le CTPL en 2008. Afin de minimiser les coûts d'approvisionnement liés au transport des matériaux réactifs sur les futurs chantiers de l'entreprise Jean VOISIN SAS, deux laitiers FAE provenant de deux aciéries ont été choisis et utilisés à l'échelle laboratoire ainsi qu'à l'échelle pilote. Le laitier FAE1 de l'aciérie de Montereau (SAM Montereau, Dept 77, France) a été sélectionné pour un marché potentiel situé dans le bassin Seine-Normandie/Loire-Bretagne et le laitier de Saint-Saulve FAE2 (Vallourec & Mannesman, Dept 59, France) pour couvrir le bassin Artois-Picardie.

Des matériaux de type naturel ont été mis en place, purs ou en mélanges, uniquement à l'échelle laboratoire. Les coquilles d'huîtres CH (OVIVE SA, Dept 17, France) ont été choisies pour une utilisation sur des stations d'épurations situées à proximité de la côte

atlantique. Le gravier siliceux G2 (OVIVE SA, Dept 17, France), le calcaire C (Carrière d'Ampilly, Dept 37, France) et les coquilles d'huîtres CH ont été utilisés pour réduire le volume réactionnel et limiter le pH alcalin de la chaux relarguée par les laitiers (Xue *et al.*, 2009).

Un gravier siliceux G1 (CASTORAMA, Dept 44, France) a été utilisé pour la répartition des effluents.

### 2.1.2 Composition chimique

La composition chimique des matériaux a été analysée par Fluorescence X (EDX 800 HS, Shimadzu). Compte tenu de l'hétérogénéité des matériaux, ceux-ci ont été broyés à une granulométrie inférieure à 800 µm à l'aide d'un broyeur planétaire (FRITSCH, pulverisette 6, Allemagne) à 300 tours/min pendant 90 secondes. Des étalons de laitiers sidérurgiques FAE et CO de compositions massiques connues, fournis par le laboratoire FEhS (Duisbourg, Allemagne) ont été utilisés.

### 2.1.3 Analyse granulométrique

La granulométrie des matériaux a été réalisée selon la norme XP P 18545 (2004).

**Le diamètre effectif ( $d_{10}$ )** a été déterminé à partir de l'analyse granulométrique. Il correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laisse passer 10 % de la masse de l'échantillon.

**Le coefficient d'uniformité (CU)** donne une indication du degré d'hétérogénéité granulométrique des matériaux. Il est calculé suivant le rapport entre le diamètre laissant passer 60 % des particules et celui qui en laisse passer 10 %.

**Le diamètre moyen (Dm)** des matériaux a été déterminé comme suit :

$$Dm = \frac{\sum (m_i D_i)}{\sum m_i} \quad \text{Équation 29}$$

$m_i$  : masse des particules retenues sur le tamis i (g)

$D_i$  : diamètre moyen des deux tamis consécutifs (mm)

### 2.1.4 Propriétés de structure

La masse volumique apparente et la densité des laitiers ont été déterminées à l'aide d'un bécher d'un volume de 2 L. Le principe repose sur la masse de matériau nécessaire pour compléter le volume total du bécher. La porosité a été déterminée par ajout d'eau à la surface du matériau de manière à compléter un volume de 2 L. La masse volumique apparente à l'état

sec donne le rapport entre les particules sèches et le volume réel du sol. La masse volumique réelle est calculée de la manière suivante :

$$\rho = \frac{\rho_{app}}{(1 - \varepsilon)} \quad \text{Équation 30}$$

$\rho$  : masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\rho_{app}$  : masse volumique apparente ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\varepsilon$  : porosité (-)

## 2.2 Dispositifs expérimentaux

### 2.2.1 Echelle laboratoire : colonne

#### 2.2.1.1 Implantation

La mise en place des colonnes dans l'enceinte d'un laboratoire a été choisie pour la maîtrise des conditions opératoires. Six colonnes ont été alimentées successivement au laboratoire DSEE (effluent synthétique) et au laboratoire de l'entreprise Jean VOISIN SAS (effluent réel) :

- Juillet 2010 à Octobre 2011 : DSEE (14 mois)
- Octobre 2011 à Janvier 2012 : VOISIN SAS (3 mois)
- Janvier 2012 à Mai 2012 : DSEE (4 mois)

#### 2.2.1.2 Structure

Les six colonnes (C1 à C6) ont été conçues en polyéthylène transparent. Le volume des colonnes est de 6 L ( $\varnothing = 10$  cm et  $H = 80$  cm). Des piézomètres en inox ( $\varnothing = 0,4$  cm et  $L = 5$  cm) ont été placés au centre des colonnes et fixés sur les robinets de prélèvements permettant de réaliser un point de prélèvement intermédiaire à 40 cm (CX-2). Deux piézomètres supplémentaires ont été ajoutés sur C2 et C3 à 25 cm (CX-1) et 55 cm (CX-3) du point d'alimentation respectivement (*Figure 36*) pour obtenir quatre tranches équivalentes du matériau de référence (sans la prise en compte du gravier dans le gabion d'alimentation et d'évacuation considéré inerte vis-à-vis de l'enlèvement du phosphore).



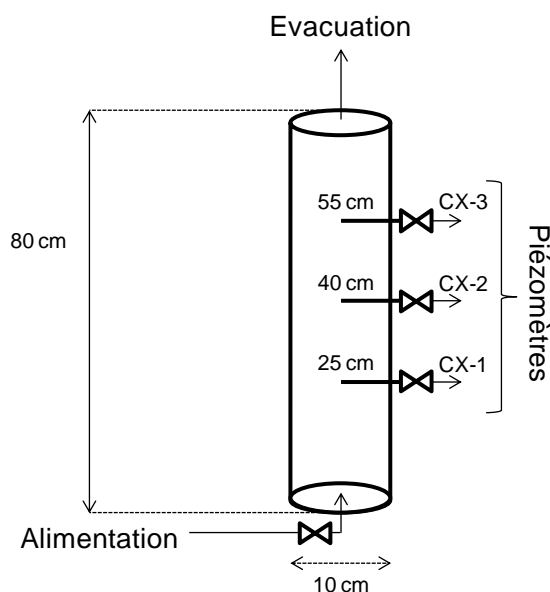


Figure 36 : Structure en coupe verticale des colonnes

### 2.2.1.3 Description des phases d'alimentation

La description des phases d'alimentation des colonnes est présentée dans le *Tableau 15*.

Au cours des phases I et III, l'alimentation a été réalisée avec un effluent synthétique en phosphore à  $25 \pm 5 \text{ mg P-PO}_4\text{.L}^{-1}$  pour saturer plus rapidement en phosphore le matériau réactif sans affecter les mécanismes réactionnels d'élimination du phosphore. Généralement, la concentration moyenne d'une eau usée domestique est de  $9,4 \text{ mg P}_{\text{TOT}}\text{.L}^{-1}$  (Mercoiret, 2010). L'effluent synthétique a été préparé dans de l'eau du réseau d'eau potable nantais (*Annexe 7*) à partir de dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) dont les caractéristiques chimiques (bicarbonates, calcium) sont proches d'une eau usée domestique.

Lors de la phase II, les colonnes ont ensuite été alimentées avec un effluent réel issue du 1<sup>er</sup> étage d'une station de type FPR (Chemillé-sur-Dême, démarrage en novembre 2010, Dept 37, France) après décantation. La concentration de l'effluent était respectivement de  $12 \pm 1,7 \text{ mg P}_{\text{TOT}}\text{.L}^{-1}$ ,  $30 \pm 10 \text{ mg MES.L}^{-1}$  et  $130 \pm 26 \text{ mg DCO.L}^{-1}$ . L'influence de l'apport en matière particulaire et organique sur les performances épuratoires des colonnes a été suivi au cours des phases II et III. Ces phases ont permis également d'étudier le vieillissement du laitier FAE et de travailler au plus proche des conditions réelles.

Tableau 15 : Phases d'alimentation des colonnes

| Phase | Type d'effluent  | Concentration (mg P <sub>TOT</sub> .L <sup>-1</sup> ) | Temps d'expérimentation (mois) |
|-------|------------------|---|--------------------------------|
| I     | synthétique en P | 25 ± 5  | 14                             |
| II    | réel             | 12 ± 1,7  | 3                              |
| III   | synthétique en P | 25 ± 5  | 4                              |

#### 2.2.1.4 Alimentation et évacuation

Les colonnes ont été alimentées en continu depuis le démarrage. Une cuve de 250 L a permis la préparation de l'effluent synthétique en phosphore. Chaque semaine, l'effluent a été renouvelé. La solution à traiter a été envoyée par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique 6 voies (MASTERFLEX L/S, Fischer Scientific, France) en pied de colonne à un débit de 2 mL.min<sup>-1</sup> pour obtenir un temps de passage proche de 24 h. L'alimentation en flux ascendant a été privilégiée pour minimiser le volume mort dans les colonnes. Les effluents traités ont été évacués par gravité par l'intermédiaire de tuyaux flexibles directement vers l'égout.

#### 2.2.1.5 Matériaux de garnissage

Les fuseaux granulométriques des matériaux réactifs délivrés par les fournisseurs ont été vérifiés en 3.1. Les colonnes C1-2-3 sont composées d'un matériau pur et C4-5-6 en mélange (*Tableau 16, Figure 37*).

L'influence de la granulométrie a été étudiée au sein des colonnes C1 et C2, respectivement garnies de laitiers FAE1 4-10 mm et FAE2 10-14 mm, malgré la différence de provenance des matériaux. La colonne C3, entièrement garnie de coquilles d'huîtres CH lavées 6-15 mm, a été confrontée aux colonnes C1 et C2 garnies de laitier FAE pur.

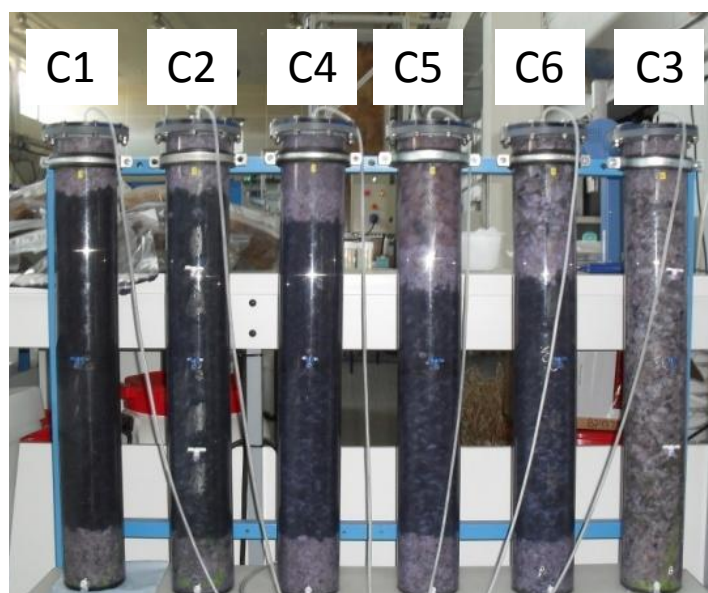


Figure 37 : Photographie des colonnes garnies de matériaux réactifs

Les colonnes C4-5-6 sont constituées d'un laitier FAE2 10-14 mm en mélange avec du gravier siliceux G2 1-2,5 mm (C4), du calcaire C 10-14 mm (C5) et des coquilles d'huîtres CH 1-3 mm (C6).

Tableau 16: Présentation de la composition des différentes colonnes. G1 : Gravier siliceux 8-16 mm ; FAE1 : Laitier 4-10 mm; FAE2 : Laitier 10-14 mm; G2 : Gravier siliceux 1-2,5 mm ; C : Calcaire 10-14 mm ; CH : <sup>1</sup>Coquilles d'huîtres 1-3 mm, <sup>2</sup>Coquilles d'huîtres 6-15 mm

|         |  | Colonne | Garnissage              | Contribution massique (kg) |      |      |      |     |      |
|---------|--|---------|-------------------------|----------------------------|------|------|------|-----|------|
|         |  |         |                         | G1                         | FAE1 | FAE2 | G2   | C   | CH   |
| pur     |  | C1      | G1-FAE1-G1              | 2,19                       | 6,87 | -    | -    | -   | -    |
|         |  | C2      | G1-FAE2-G1              | 2,17                       | -    | 7,34 | -    | -   | -    |
|         |  | C3      | G1-CH <sup>2</sup> -G1  | 2,23                       | -    | -    | -    | -   | 2,98 |
| mélange |  | C4      | G1-FAE2-G1-G2           | 1,42                       | -    | 7,05 | 1,14 | -   | -    |
|         |  | C5      | G1-FAE2-C               | 1,14                       | -    | 6,3  | -    | 1,8 | -    |
|         |  | C6      | G1-FAE2-CH <sup>1</sup> | 1,15                       | -    | 6,31 | -    | -   | 1,01 |
|         |  |         |                         | Total                      |      |      |      |     |      |

Le gravier siliceux G2 (15 % vol/vol) utilisé dans C4 avait pour but de piéger un précipité P-Ca formé lors de la réaction d'élimination du phosphore (Figure 38) tandis que le calcaire C et les coquilles d'huîtres CH (25 % vol/vol), riches en carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), ont été utilisés pour réduire le volume réactionnel et ainsi limiter l'élévation du pH liée au relargage de la chaux du laitier FAE.

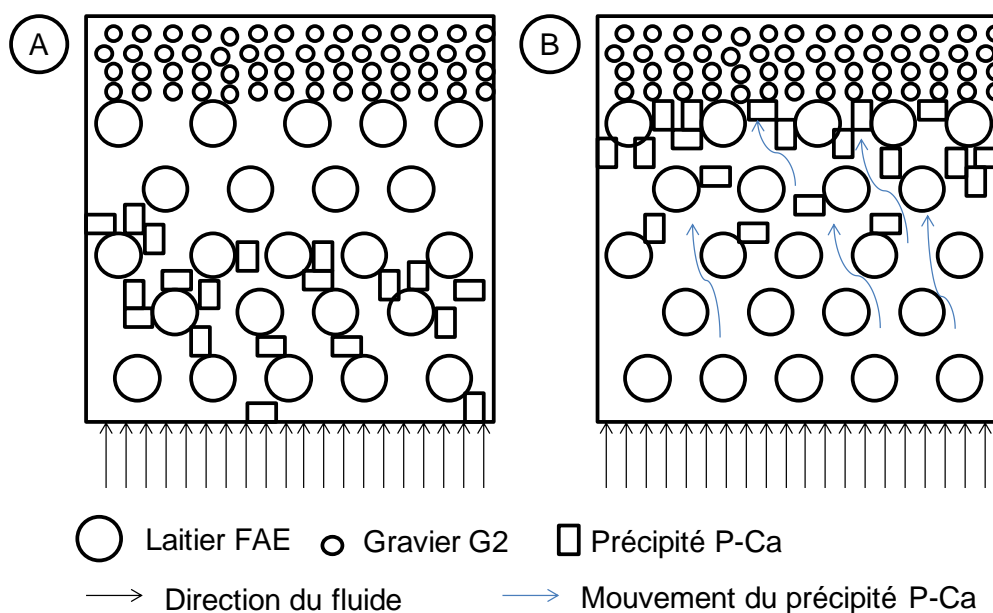


Figure 38: Représentation du principe du piégeage du précipité P-Ca avec le gravier G2. Organisation du précipité P-Ca dans la colonne au temps  $t$  (A) puis décrochage et piégeage du précipité P-Ca au sein du gravier G2 (B) (schéma modifié de Claveau-Mallet *et al.*, 2012)

## 2.2.2 Echelle pilote : filtres réactifs

### 2.2.2.1 Implantation

Quatre filtres réactifs ont été installés dans l'enceinte de la station d'épuration du hameau de l'Enclôître située à Beaumont-la-Ronce (Dept 37, France) mise en service en 2002. Celle-ci est constituée d'un filtre à sable précédée d'une fosse toutes eaux d'une capacité de 60 EH ( $9 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ ,  $4 \text{ kg DBO}_5 \cdot \text{j}^{-1}$ ) (Annexe 6). Suite aux recommandations de Weber *et al.*, (2007), l'unité pilote a été installée en aval du filtre à sable pour éviter un colmatage du matériau réactif par les matières particulaires et organiques.

### 2.2.2.2 Structure

Les quatre filtres réactifs (F1 à F4) ont été réalisés à l'aide de bac en matière plastique de 96 L. Les dimensions des filtres sont :  $L = 80 \text{ cm}$ ,  $l = 40 \text{ cm}$  et  $h = 30 \text{ cm}$ . Le laitier FAE a été placé dans chaque unité sur une hauteur de 18 cm. La mise en charge des filtres a été fixée à une hauteur de 12 cm. La porosité du filtre réactif a été d'environ 50 %, correspondant à un volume réactionnel de 17 L.

### 2.2.2.3 Description des phases de l'étude

L'alimentation des filtres réactifs a été réalisée en effluent secondaire sur deux années à partir de mars 2010. Au total, 4 phases ont été définies en fonction du temps de passage de l'effluent à traiter au sein du filtre réactif (Tableau 17).

Tableau 17 : Détail des phases appliquées sur les filtres réactifs

| Phase      | Temps de passage (h) | Temps d'expérimentation (mois) |
|------------|----------------------|--------------------------------|
| <b>I</b>   | 24                   | Mars 2010 (11 mois)            |
| <b>II</b>  | 48                   | Février 2011 (3 mois)          |
| <b>III</b> | 24                   | Mai 2011 (6 mois)              |
| <b>IV</b>  | 48                   | Novembre 2011 (4 mois)         |

#### 2.2.2.4 Alimentation et évacuation

Les filtres réactifs ont été alimentés par bâchées en effluent secondaire provenant du canal de sortie du filtre à sable. Les concentrations en polluants de l'effluent d'entrée des filtres réactifs sont caractérisées dans le *Tableau 18*. Ces concentrations sont inférieures au niveau D4 et correspondent à un effluent de sortie du deuxième étage d'une filière française.

Pour chaque filtre réactif, l'alimentation a été réalisée à l'aide d'une pompe péristaltique 4 voies (MASTERFLEX L/S, Fisher Scientific) vers une rampe de distribution des effluents ( $L = 38 \text{ cm}$  ;  $\varnothing = 10 \text{ mm}$ ). Chaque rampe, placée en surface à l'entrée des systèmes, a disposé de 4 perforations ( $\varnothing = 2 \text{ mm}$ ) sur sa longueur afin de répartir l'effluent sur toute la largeur du filtre (*Figure 39*). Il convient de préciser que les températures inférieures à  $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ont provoqué la prise en gel des filtres réactifs et des tuyaux d'alimentation. De ce fait, des périodes d'arrêt ont été opérées.

Tableau 18: Concentrations en MES, DCO,  $P_{\text{TOT}}$ ,  $P\text{-PO}_4$  et Ca de l'effluent d'entrée des filtres réactifs ( $n = 33$ , moyenne  $\pm$  écart-type)

| Polluant                           | Concentration<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) |
|------------------------------------|---|
| <b>MES</b>                         | $11 \pm 6$                              |
| <b>DCO</b>                         | $52 \pm 45$                             |
| <b><math>P_{\text{TOT}}</math></b> | $11,5 \pm 5,3$                          |
| <b><math>P\text{-PO}_4</math></b>  | $11,1 \pm 4,1$                          |
| <b>Ca</b>                          | $167 \pm 66$                            |

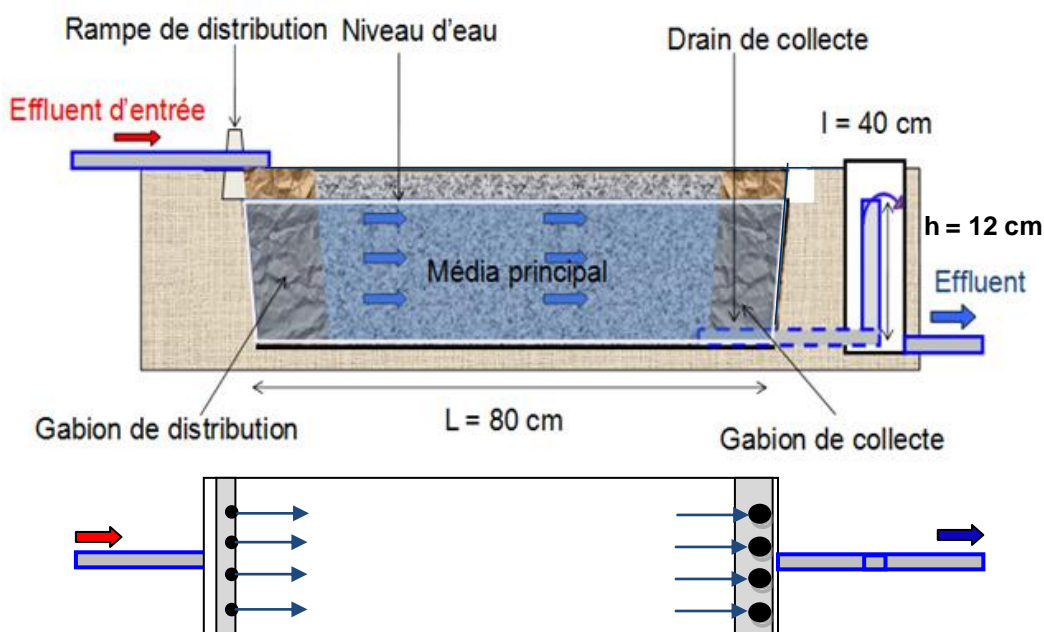


Figure 39: Plan de coupe (A) et vue de dessus (B) d'un filtre réactif (pas à l'échelle)

La charge hydraulique journalière a été répartie sur trois bâchées à 8 h, 12 h et 16 h ( $373 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  pendant 15 min). Un contrôleur logique 10 sorties (MILLENIUM, Crouzet, France) a permis la programmation des séquences d'alimentation. Un volume de 5,6 L a été délivré à chaque dose pour se rapprocher d'un temps de séjour hydraulique nominal de 24 h.

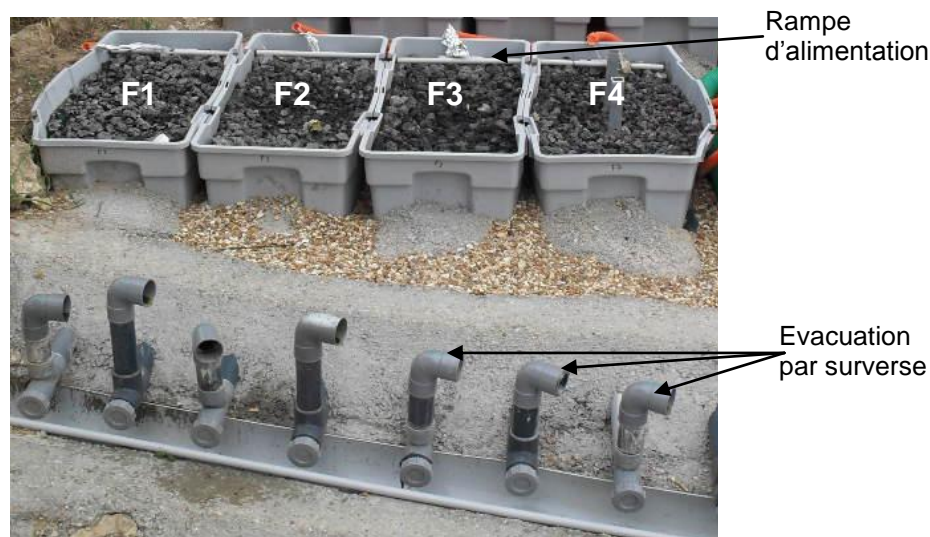
L'évacuation des effluents a été assurée avec un drain de collecte ( $L = 38 \text{ cm}$  ;  $\varnothing = 50 \text{ mm}$ ) également perforé en 4 points ( $\varnothing = 5 \text{ mm}$ ). La mise en charge a été réalisée à l'aide d'un coude qui permet de maintenir un niveau d'eau à une hauteur de 12 cm au sein des bassins. Les effluents de sortie des 4 filtres réactifs ont été collectés dans une gouttière et évacués dans le canal de sortie du filtre à sable en aval du point de prélèvement d'entrée (Figure 40).

#### 2.2.2.5 Matériaux de garnissage

Le laitier FAE a été utilisé dans les quatre filtres réactifs nommés de F1 à F4. Deux granulométries différentes ont été utilisées pour chaque laitier et ainsi comparer les performances épuratoires d'une part ou un éventuel colmatage d'autre part. Néanmoins, la granulométrie utilisée a été supérieure à 5 mm pour prévenir la cimentation du matériau (Chazarenc *et al.*, 2008). Les filtres réactifs F1 et F2 sont composés de laitiers FAE1 d'une granulométrie 20-40 mm et 10-20 mm respectivement. Les filtres réactifs F3 et F4 ont été garnis de laitiers FAE2 20-40 mm et 10-14 mm (Tableau 19). Dans les filtres réactifs F2 et F4, un gabion de distribution et de collecte, constitué du même matériau d'une granulométrie 20-40 mm, a été placé sur une tranche de 15 cm en entrée et en sortie pour assurer la répartition et la récupération de l'effluent.

**Tableau 19 : Présentation des filtres réactifs de la station d'épuration de l'Enclôître**

| Filtre réactif | Granulométrie (mm) | Garnissage | Contribution massique (kg) |
|----------------|--------------------|------------|----------------------------|
| <b>F1</b>      | 20-40              | FAE1       | 84                         |
| <b>F2</b>      | 10-20              |            | 89                         |
| <b>F3</b>      | 20-40              | FAE2       | 88                         |
| <b>F4</b>      | 10-14              |            | 95                         |



**Figure 40: Photographie des filtres réactifs**

## 2.3 Suivi des performances épuratoires

Dans cette section sont présentées la méthodologie et les techniques d'analyses du suivi des performances épuratoires des dispositifs expérimentaux au cours du temps.

### 2.3.1 Prélèvements

Des prélèvements hebdomadaires ponctuels ont été réalisés à l'entrée et à la sortie des colonnes et des filtres réactifs (au moment de la bâchée).

Pour les colonnes, un volume de 25 mL a été recueilli quel que soit le point de prélèvement. L'effluent d'entrée a été prélevé dans le bac d'alimentation. Les effluents traités ont été recueillis dans des flacons fermés afin d'éviter la diffusion du CO<sub>2</sub> dans l'échantillon. Les effluents intermédiaires ont ensuite été prélevés à l'aide d'une seringue. Les effluents intermédiaires de C2 et C6 ont toujours été extraits de la sortie vers l'entrée de la colonne pour ne pas perturber l'écoulement.

Compte tenu de plusieurs bilans 24-h réalisés en entrée et en sortie des filtres réactifs et de l'influence très lente de la température sur les performances épuratoires, des concentrations en phosphore très similaires ont été observées sur une période de 24 h. Il a donc été décidé de



prélever de manière instantanée un échantillon de 1L en entrée et en sortie des filtres réactifs au cours d'une bâchée. Le prélèvement d'entrée a été effectué au niveau de la rampe d'alimentation et l'échantillonnage de sortie sous la canalisation de mise en charge.

### 2.3.2 Analyses physico-chimiques

#### 2.3.2.1 Paramètres physico-chimiques

La température et le pH ont été mesurés sur les effluents filtrés avec un multimètre (Merck, France) muni d'une sonde pH (SENTIX 41, Merck, France) en laboratoire.

La température, le pH, le potentiel d'oxydoréduction et la conductivité ont été déterminés *in situ* à l'aide d'une sonde numérique multi-paramètres SDI-12 (Ponselle Mesure, France) sur le site en condition réelle.

### 2.3.3 Matières en suspension

Les Matières En Suspension (MES) ont été quantifiées suivant la norme NF T 90-105 (1996).

### 2.3.4 Phosphore

#### 2.3.4.1 Phosphore réactif soluble ( $P_{RS}$ ) / Orthophosphates ( $P-PO_4$ )

Les orthophosphates ont été dosés selon un protocole adapté de la méthode dite « à l'acide ascorbique » selon la norme EN ISO 6878 (2004).

Un volume de 5 mL d'échantillon a préalablement été filtré avec un filtre en fibre de verre d'un seuil de coupure de 0,45  $\mu\text{m}$ . Une solution de dosage a été préparée dans l'ordre suivant : 40 % (vol/vol) d'acide chlorhydrique [HCl 9M], 13,3 % de molybdate d'ammonium tétrahydraté  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4 \text{ H}_2\text{O}]$  130  $\text{g.L}^{-1}$ , 13,3 % de tartrate d'antimoine  $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6, 1/2 \text{ H}_2\text{O}]$  3,5  $\text{g.L}^{-1}$  et 33,3 % d'acide ascorbique  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]$  100  $\text{g.L}^{-1}$ . Une gamme étalon de 0 à 1 mg  $\text{P-PO}_4.\text{L}^{-1}$  a été réalisée à l'aide de phosphate de sodium ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ). Un volume de 1 mL de chaque étalon a été mélangé à 0,3 mL de la solution composée. La réaction dure 15 minutes exactement et l'absorbance est mesurée à une longueur d'onde de 880 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UDR/4000 (HACH LANGE, USA). La droite d'étalonnage a été réalisée à chaque renouvellement de la solution composée.

#### 2.3.4.2 Phosphore réactif dissous ( $P_{RD}$ ) / Phosphore total ( $P_{TOT}$ )

Un volume de 10 mL d'échantillon a été acidifié avec 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  63% (vol/vol) pour atteindre un pH compris entre 2 et 3.



En condition réelle, des mesures préalables ont été effectuées sur l'effluent d'entrée et de sortie sur une durée de un mois pour caractériser la fraction d'ortho-phosphate par rapport au phosphore total (*Tableau 18*). La fraction  $P-PO_4/P_{TOT}$  a toujours été supérieure à 95 %. La mesure du  $P_{TOT}$  a donc été effectuée par acidification.

Le phosphore réactif dissous (échelle laboratoire) et le phosphore total (échelle pilote) ont ensuite été dosés selon le même protocole adapté de la norme EN ISO 6878 (2004).

### 2.3.5 Calcium réactif dissous ( $Ca_{RD}$ )

Le calcium réactif dissous a été analysé à partir de l'échantillon acidifié préparé en 2.3.4.2. Le dosage a été réalisé par spectrométrie d'absorption atomique (SpectrAA 220, Perkin Elmer Instrument, USA) à l'aide d'une lampe à cathode au calcium avec une flamme acétylène/air d'après la norme EN ISO 7980 (1986). Dans un tube de 10 mL, 1 mL d'échantillon est dilué dans 1 mL d'oxyde de lanthane [ $La_2O_3$  20 g.L<sup>-1</sup>] et 8 mL d'acide chlorhydrique [HCl 0,1 M]. La limite de détection sur l'analyse a été déterminée pour chaque analyse à partir du témoin. L'erreur quadratique moyenne maximale sur la mesure n'a pas dépassé 1 %.

## 2.4 Etude des performances hydrauliques

### 2.4.1 Détermination des temps de séjour

Les performances hydrauliques des systèmes ont été évaluées à l'aide d'un traçage hydraulique suivant le principe de la DTS décrit dans la partie bibliographique. Un traceur inerte (Li) a été injecté en entrée des dispositifs expérimentaux et sa concentration a été mesurée en sortie au cours du temps. La courbe de l'évolution de la concentration du traceur en fonction du temps caractérise la distribution des temps de séjour. Des traçages hydrauliques ont été réalisés à intervalle régulier au cours de l'étude.

Sur les colonnes, un traçage hydraulique a été réalisé environ tous les 2 mois. Une injection impulsion de 2 mL à 15 g.L<sup>-1</sup> de chlorure de lithium (LiCl) a été réalisée en entrée des colonnes au cours de l'alimentation. Le premier traçage a été réalisé avec de l'eau claire en absence de phosphore. Par la suite, les traçages ont été réalisés avec un effluent synthétique en phosphore ou avec un effluent réel. Après 21 mois d'expérimentation, un traçage couplé de LiCl et fluorescéine (40 g.L<sup>-1</sup>) a été réalisé pour vérifier l'allure de la DTS avec deux traceurs dont la taille ionique/moléculaire est différente.

Concernant les filtres réactifs, trois traçages hydrauliques ont été réalisés dont un au démarrage de l'installation puis après 6 et 19 mois d'expérimentation. Un volume de 5 mL à 20 g.L<sup>-1</sup> a été injecté au cours d'une bâchée en entrée de la rampe d'alimentation.

Des prélèvements à intervalles réguliers ont été opérés en sortie des dispositifs expérimentaux toutes les 2 heures pendant 48 h puis toutes les 4 h jusqu'à 96 h avec des préleveurs automatiques (ISCO 3700, Ponselle Mesure, France).

La concentration en traceur des échantillons a été déterminée à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique (SpectrAA 220, Perkin Elmer Instrument, USA). La détermination de la concentration en Lithium a été effectuée avec une gamme étalon de lithium (0 à 1 mg Li.L<sup>-1</sup>) d'après les conditions standards de l'appareil. La longueur d'onde du spectromètre est fixée à 670,8 nm. La limite de détection sur l'analyse a été déterminée pour chaque analyse à partir du témoin. L'erreur quadratique moyenne maximale sur la mesure n'a pas dépassé 1 %.

Le temps de séjour moyen ( $t_s$ ) des effluents dans les dispositifs expérimentaux est donné par la formule suivante :

$$t_s = \frac{\sum C_i t_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} \quad \text{Équation 31}$$

$C_i$  : concentration du traceur au temps  $t_i$  (mg.L<sup>-1</sup>)

$t_i$  : durée du traçage à  $t_i$  (j)

Le débit étant constant entre l'entrée et la sortie des dispositifs, la fonction de distribution des temps de séjour  $E(t)$  a été déterminée à partir de l'Equation 21.

La normalisation de la fonction de distribution des temps de séjour et du temps a été établie pour une comparaison plus aisée des résultats au cours du temps :

$$E(\theta) = \frac{E(t)}{\tau} \quad \text{Équation 32}$$

$$\theta = \frac{t_i}{\tau} \quad \text{Équation 33}$$

## 2.5 Modélisation des dispositifs expérimentaux

Suite à l'étude bibliographique, les filtres à flux saturé incluant notamment les filtres réactifs, sont régis par des modèles hydrauliques non idéaux. Le modèle RCPA, largement employé pour représenter l'écoulement des marais artificiels a été utilisé pour modéliser l'écoulement des dispositifs expérimentaux à partir de l'Equation 22.

La fonction GAMMADIST sur Excel® a été utilisée pour le calcul des valeurs numériques du modèle et le coefficient de corrélation de Pearson a permis l'ajustement et la détermination des paramètres du modèle à savoir  $N_{TIS}$  et  $\tau$  :

$$R^2 = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{(\sum (x - \bar{x})^2) \sum (y - \bar{y})^2}} \quad \text{Équation 34}$$

x et y respectivement les valeurs numériques des données expérimentales et du modèle

Le paramètre  $N_{TIS}$  a été déterminé pour chaque traçage hydraulique et utilisé dans le modèle  $PkC^*$  relatif à l'enlèvement du phosphore des dispositifs expérimentaux.

## 2.6 Etude cinétique de l'enlèvement du phosphore

Le modèle  $PkC^*$  (Equation 24) a été utilisé pour modéliser l'enlèvement du phosphore dans les filtres réactifs. L'élimination du phosphore total par ce modèle a déjà été largement employée dans les filtres à flux horizontal surfacique et sous surfacique (Kadlec *et* Wallace, 2008). La charge hydraulique a été considérée constante en entrée et en sortie, c'est-à-dire que l'évaporation d'une fraction de l'eau présente dans le filtre a été négligée.

La valeur de  $P_{TIS}$  est généralement choisie telle que  $P_{TIS} < N_{TIS}$  (Kadlec *et* Wallace, 2008). La concentration résiduelle  $C^*$  est fixée à 0,1 mg P.L<sup>-1</sup> pour les colonnes et 0,2 mg P.L<sup>-1</sup> pour les filtres réactifs, valeur fixée à partir de la mesure en sortie des dispositifs. La température constitue un paramètre dépendant de l'élimination du phosphore au cours de l'année. L'effet de la température a été représenté par la loi d'Arrhénius modifiée :

$$k_T = k_{20} \theta_c^{(T-20)} \quad \text{Équation 35}$$

$k_T$  : constante du 1<sup>er</sup> ordre à température T (m.an<sup>-1</sup>)

$k_{20}$  : constante du 1<sup>er</sup> ordre à 20 °C

$\theta_c$  : facteur correctif de température.

Le facteur correctif de température ( $\theta_c$ ) a été déterminé à partir des données expérimentales.

Le coefficient de corrélation de Pearson a été choisi pour décrire l'ajustement des valeurs du modèle avec les valeurs expérimentales.

## 2.7 Etude des mécanismes épuratoires de l'enlèvement du phosphore

Deux méthodes ont été employées pour étudier les mécanismes épuratoires de l'élimination du phosphore avec les laitiers FAE dans les dispositifs expérimentaux, l'une basée sur le suivi des performances épuratoires et la seconde sur des techniques d'analyses sélectives.

La première méthode consiste à confronter le suivi des paramètres tels que le pH, le calcium et le phosphore au cours du temps.

La seconde méthode se traduit par des techniques sélectives telles que la MEB, la fluorescence X/EDX et la DRX. La surface du laitier FAE2 brut a été premièrement analysée. Puis les mécanismes épuratoires d'élimination du phosphore avec le laitier FAE2 utilisé dans la colonne C5 et dans le filtre réactif F4 ont été comparés. Le prélèvement du laitier FAE2 a été effectué à 15 cm du point d'alimentation au sein des dispositifs, juste en dessous du fil d'eau en ce qui concerne le filtre réactif. Les échantillons ont préalablement été séchés à 40 °C pendant 24 h et recouverts d'une couche de carbone avant l'observation par MEB (Jeol JSM 5600, Oxford Instruments). Les analyses EDX (EDX-800HS spectrometer, Shimadzu Corporation) ont permis l'analyse qualitative des observations par MEB à 15 kV.

La diffraction à rayons X (DRX) a également été utilisée sur des poudres blanches en présence dans les colonnes et les « nodules » formés sur les oxyhydroxydes de fer en surface du laitier FAE2 au sein des filtres réactifs. Cette technique permet l'identification des formes cristallines P-Ca et/ou P-Fe. Un diffractomètre PANalytical X'Pert pro avec une radiation  $\text{CuK}_\alpha$  de 0 à 80 degrés 2-theta a été utilisée.

## **2.8 Etude de revalorisation en technique routière**

L'étude de la revalorisation du laitier FAE saturé en phosphore en technique routière a été effectuée après deux années d'expérimentation sur le laitier FAE2 du filtre réactif F4. La revalorisation du matériau usagé a porté d'une part sur la stabilité mécanique du laitier FAE2 avant et après utilisation, et d'autre part sur l'innocuité environnementale (relargage de composés chimiques et organiques) conformément aux prescriptions du Guide SETRA (Chateau *et al.*, 2011).

### **2.8.1 Caractérisation géotechnique**

Les essais géotechniques ont été réalisés à l'IFSTTAR (Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux) de Nantes au sein de la section « construction et durabilité des ouvrages en terre ».

L'essai de Los Angeles (NF P 18-573, 2004) a permis de caractériser la fragmentation par chocs du laitier FAE2 10-14 mm. Une prise d'essai de 5000 g est placée dans un tambour avec une masse de bille équivalente. Le mélange est entraîné durant 500 tours (15 min) par une tablette en acier. Les billes sont extraites du mélange et le laitier FAE est ensuite lavé sur

un tamis de 1,6 mm, pesé et séché. Le coefficient de Los Angeles est le rapport entre la masse du refus et la masse initiale.

L'essai d'usure Micro Deval (NF P 18-572, 2004) consiste en une prise d'essai de 500 g introduite dans un cylindre avec une charge de bille d'acier équivalente et 2,5 L d'eau.

Après 12000 rotations (2h), le matériau est lavé sur un tamis, séché puis pesé. Le coefficient Micro Deval est le rapport entre la masse du refus et la masse initiale.

Suivant la norme NF EN 1744-1 (1998), le potentiel d'expansion volumique du laitier FAE2 a été mesuré. Une masse de 4500 g de matériau, recomposée suivant la courbe de Fuller, a été compactée dans un cylindre de 210 mm à l'aide d'une table vibrante pendant 6 min à une fréquence de 50 Hz et sous une pression de 0,035 N/mm<sup>2</sup>. Ensuite, le cylindre a été placé pendant 6 jours au-dessus d'un flux ascendant de vapeur (100 °C) pour atteindre une évolution maximale d'expansion du matériau. La différence de hauteur entre le temps  $t = 0$  jrs et  $t = 6$  jrs a permis de mesurer l'expansion volumique du matériau.

### **2.8.2 Essais de lixiviation**

L'évaluation des contaminations et des potentialités éco-toxicologiques par des essais de lixiviation adaptés de la norme NF EN 12547-2 (2002) doivent permettre de classer le laitier FAE2 10-14 mm comme sans impact pour la faune, la flore et d'une manière générale pour l'environnement.

Après 2 années de traitement dans le filtre réactif F4, une masse de 90 g de laitier FAE2 10-14 mm sec a été introduit dans un flacon de 1 L. 3 essais ont été réalisés en bâchée unique avec de l'eau déminéralisée (lixiviant) ( $L/S = 10 \text{ L.kg}^{-1}$ ) à l'aide d'un éluteur (HEIDOLPH, Fischer Scientific, France) réglé à 10 tours.min<sup>-1</sup> pendant 24 h. Le lixiviat a ensuite été filtré sous vide avec une membrane de filtration à 0,45 µm. L'analyse chimique des lixiviats a été réalisée au laboratoire IDAC de Nantes.

## **3 RESULTATS**

### **3.1 Caractérisation physico-chimique des matériaux**

#### **3.1.1 Composition chimique**

La composition massique des éléments chimiques des laitiers FAE mesurée par Fluorescence X est présentée dans le *Tableau 20*. Les résultats obtenus ont montré une composition

chimique comparable (estimée à 3 % de différence) entre les deux laitiers FAE pour les éléments suivants :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . La composition chimique en  $\text{CaO}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est significativement différente entre les deux laitiers. En effet, le pourcentage massique en  $\text{CaO}$  du laitier FAE1 est plus important de 8,9 % par rapport à FAE2. Par ailleurs, la teneur en fer est inférieure dans le laitier FAE1 de 8,9 % comparé à FAE2.

**Tableau 20: Détermination par Fluorescence X de la composition massique (en pourcentage) des laitiers FAE à l'EMN (n = 3, moyenne  $\pm$  écart-type)**

| Elément                 | Pourcentage massique (%) |                |
|-------------------------|--------------------------|----------------|
|                         | FAE1                     | FAE2           |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $8,5 \pm 3,6$            | $7 \pm 0,8$    |
| $\text{CaO}$            | $32 \pm 6,8$             | $23,1 \pm 7,8$ |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | $0,7 \pm 0,4$            | $1,4 \pm 0,2$  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $13,3 \pm 1,7$           | $22,2 \pm 1$   |
| $\text{MgO}$            | $6,6 \pm 2,2$            | $4,2 \pm 1$    |
| $\text{MnO}$            | $3,8 \pm 1,7$            | $4,3 \pm 0,4$  |
| $\text{SiO}_2$          | $13,2 \pm 1,5$           | $10,5 \pm 1,5$ |
| $\text{TiO}_2$          | $0,4 \pm 0,2$            | $0,5 \pm 0,1$  |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | $0,4 \pm 0,2$            | $0,4 \pm 0,1$  |

### 3.1.2 Granulométrie

Le coefficient d'uniformité est compris entre 1,4 et 1,8 pour l'ensemble des laitiers FAE (Tableau 21).

**Tableau 21 : Diamètre effectif,  $D_{10}$ ,  $D_{60}$ , diamètre moyen et coefficient d'uniformité des laitiers FAE**

| Matériau (mm) |         | Diamètres des grains à 10 et 60 %<br>de masse passante (mm) |          | Diamètre moyen des grains (mm)<br>$D_m$ | Cu  |
|---------------|---------|---|----------|---|-----|
|               |         | $D_{10}$  | $D_{60}$ |   |     |
| FAE1          | 4 - 10  | 4,1   | 7,3      | 6,7                                     | 1,8 |
|               | 10 - 20 | 11,5  | 17,3     | 15,8                                    | 1,5 |
|               | 20 - 40 | 18,8  | 26,2     | 26,8                                    | 1,4 |
| FAE2          | 10 - 14 | 9,5   | 13       | 12,1                                    | 1,4 |
|               | 20 - 40 | 19,4  | 34,5     | 32,1                                    | 1,8 |

### 3.1.3 Propriétés de structure

La masse volumique réelle des laitiers FAE varie entre 2700 et 3300  $\text{kg.m}^{-3}$  (Tableau 22). Pour une granulométrie identique 20-40 mm, la masse volumique de FAE2 est plus importante que FAE1. La composition chimique des matériaux, notamment vis-à-vis du fer,

peut répondre à ces différences de résultats (*cf. Tableau 20*). Le degré de vide ou porosité ( $\epsilon$ ) est proche de 0,5 quel que soit la granulométrie du matériau.

**Tableau 22: Masse volumique apparente ( $\rho_{app}$ ), degré de vide ( $\epsilon$ ), densité ( $d$ ), masse volumique réelle ( $\rho$ ) des laitiers FAE ( $n = 3 \pm \text{écart-type}$ )**

|      | Matériau   | $\rho_{app}$ ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) | $d$  | $\epsilon$      | $\rho$ ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) |
|------|------------|-------------------------------------|------|-----------------|-------------------------------|
| FAE1 | 4 - 10 mm  | $1493 \pm 37$                       | 1,49 | $0,53 \pm 0,02$ | $3167 \pm 38$                 |
|      | 10 - 20 mm | $1358 \pm 44$                       | 1,36 | $0,52 \pm 0,02$ | $2829 \pm 41$                 |
|      | 20 - 40 mm | $1273 \pm 33$                       | 1,27 | $0,53 \pm 0,04$ | $2699 \pm 34$                 |
| FAE2 | 10 - 14 mm | $1562 \pm 41$                       | 1,56 | $0,51 \pm 0,03$ | $3217 \pm 43$                 |
|      | 20 - 40 mm | $1310 \pm 30$                       | 1,31 | $0,53 \pm 0,04$ | $2796 \pm 39$                 |

### 3.2 Echelle laboratoire

Le suivi des performances épuratoire en phosphore et des performances hydrauliques des colonnes sur une durée de 21 mois (*cf. Tableau 15*) a permis de déterminer :

- La capacité d'accumulation maximale en phosphore des colonnes,
- L'influence du mélange de matériaux,
- L'effet d'un apport en effluent réel,
- L'effet de l'accumulation en phosphore sur le comportement hydraulique.

Nota : Les coquilles d'huîtres CH utilisées dans la colonne C3 n'ont pas fourni les résultats escomptés. Ceux-ci ne seront donc pas présentés dans la suite du document. Néanmoins, un résumé de l'étude des performances épuratoires est détaillé en

*Annexe 8.*

#### 3.2.1 pH

Le pH mesuré en entrée et en sortie des colonnes au cours du temps est présenté sur la *Figure 41*. Le pH d'entrée était constant lors de l'alimentation en effluent synthétique en phosphore ( $7,5 \pm 0,2$ ) et lors de l'alimentation en effluent secondaire ( $7,5 \pm 0,4$ ). Le trait rouge caractérise le seuil maximal du pH des effluents vers le milieu récepteur (8,5).

Une diminution du pH de sortie est observée en fonction du temps sur l'ensemble des colonnes lors de la phase I. Globalement, le pH en sortie des colonnes garnies d'un matériau réactif pur est maintenu plus élevé que sur les colonnes composées en mélange. Aussi la valeur du pH de sortie est supérieure à 10 sur une durée de 15 mois pour C1 et 11 mois pour C2. La diminution du pH de sortie en dessous de 10 sur les colonnes C4, C5 et C6 est intervenue à partir de C6 : 7 mois < C5 : 9 mois < C4 : 10 mois. L'influence d'un mélange de

matériaux montre que, dans les conditions opératoires appliquées dans cette étude, plus la colonne est garnie de laitier FAE et plus le pH reste élevé sur une longue période.

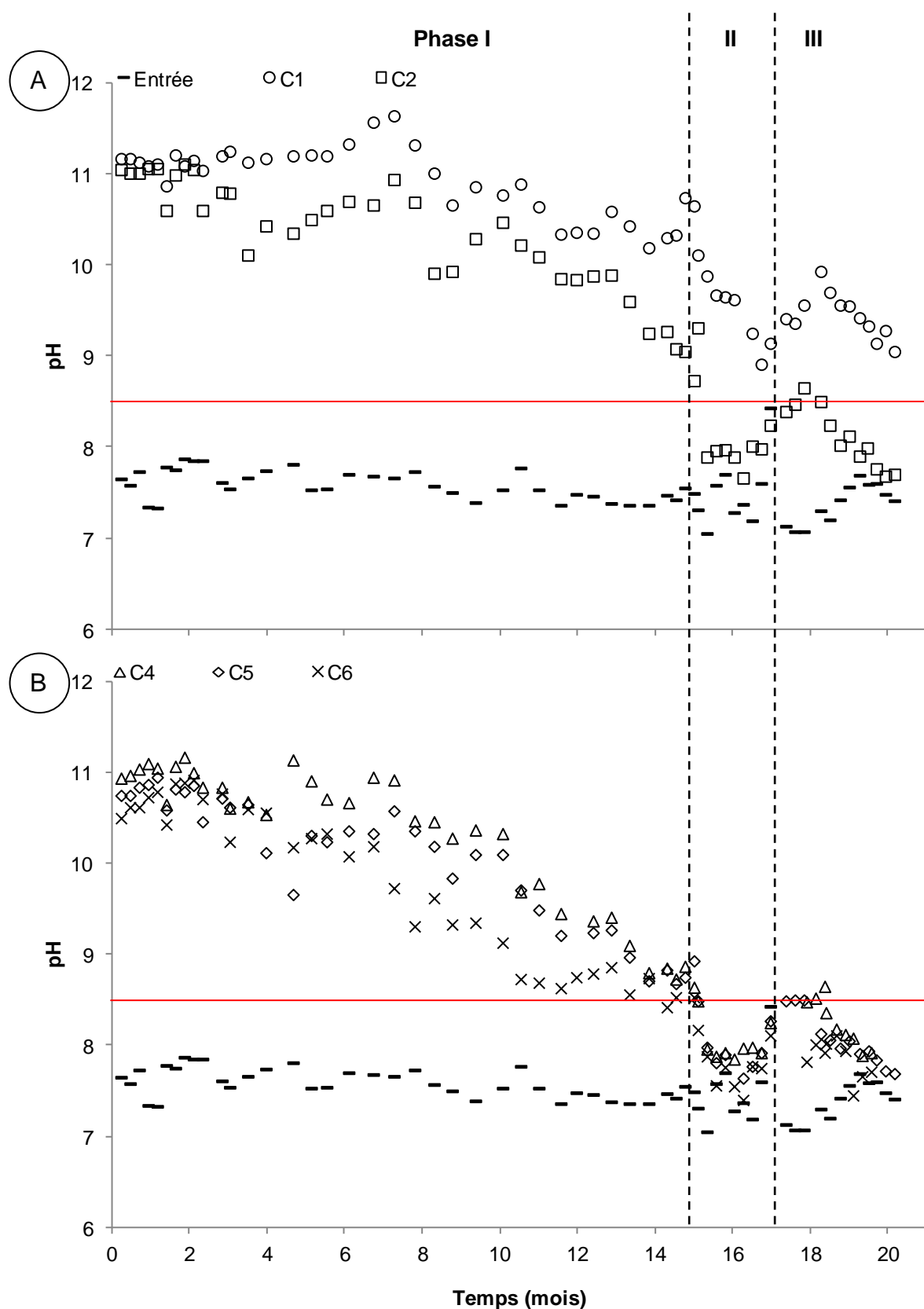


Figure 41: Evolution du pH des effluents à la sortie des colonnes garnies de matériaux réactifs purs (A) et composées d'un mélange de matériaux (B) en fonction du temps (norme de rejet maximale représentée par le trait rouge)



Lors de la phase II, l'apport d'un effluent réel fait chuter le pH en sortie en dessous de 8.5 (sous la norme de rejet), à l'exception de la colonne C1. Ce résultat démontre une diminution de la réactivité chimique du laitier FAE liée à l'apport d'un effluent réel et à la granulométrie du matériau.

Une augmentation du pH de sortie est observée au cours du 1<sup>er</sup> mois d'alimentation en effluent synthétique au démarrage de la phase III. Puis, le pH diminue au cours du temps dans la continuité de la phase I.

### 3.2.2 Performances épuratoires

#### 3.2.2.1 Calcium réactif dissous

La concentration en calcium de l'effluent d'entrée synthétique et secondaire était respectivement de  $53 \pm 7 \text{ mg Ca}_{\text{RD}}.\text{L}^{-1}$  et  $140 \pm 6 \text{ mg Ca}_{\text{RD}}.\text{L}^{-1}$ .

La quantité de  $\text{Ca}_{\text{RD}}$  cumulée est calculée à partir de l'Équation 36:

$$q_{\text{cumulé}} = \frac{Q}{m} \times \int (C_0 - C) dt \quad \text{Équation 36}$$

$q_{\text{cumulé}}$  : capacité de fixation ( $\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )

$Q$  : débit journalier ( $\text{L}.\text{j}^{-1}$ )

$m$  : masse de média (g)

$C_0$  : concentration en soluté de l'effluent d'entrée ( $\text{g}.\text{L}^{-1}$ )

$C$  : concentration en soluté de l'effluent de sortie ( $\text{g}.\text{L}^{-1}$ )

D'une manière générale, le calcium cumulé est négatif au démarrage de l'expérimentation au cours de la phase I (*Figure 42*). Les valeurs négatives représentent une quantité de calcium relarguée par le laitier FAE. La transition entre les valeurs négatives et positives en calcium cumulé varie dans le temps en fonction des colonnes étudiées. Le calcium cumulé est positif à partir de C5 et C6 : 2,5 mois < C2 : 6 mois < C4 : 7 mois < C1 : 10 mois. Puis le calcium cumulé croît quasi linéairement jusque la phase II pour atteindre entre 2,3 et 3,6  $\text{g Ca}.\text{kg}^{-1}$  matériau pour les colonnes composées en mélange contre 1,3 et 2,6  $\text{g Ca}.\text{kg}^{-1}$  matériau pour C1 et C2 respectivement. La quantité de calcium cumulée à l'issue de la phase I dans les colonnes dépend de la quantité de laitier FAE introduite dans la colonne et de sa granulométrie.

Pendant l'alimentation en effluent réel (phase II) la vitesse moyenne d'accumulation en calcium a été 2,8 fois plus rapide que lors de la phase I dans l'ensemble des colonnes, de l'ordre de 0,8  $\text{g Ca}.\text{kg}^{-1}$  matériau.mois<sup>-1</sup> pour la colonne C2. L'effluent réel utilisé était presque 3 fois plus riche en calcium que l'effluent synthétique préparé dans de l'eau

d'adduction de la ville de Nantes. En résumé, la vitesse d'accumulation en calcium dans les colonnes est dépendante de la concentration en calcium et de l'équilibre calco-carbonique de l'effluent d'entrée.

La phase III est caractérisée par une stabilisation du calcium cumulé sur les matériaux présents dans les colonnes. L'accumulation en calcium dans les colonnes est alors brutalement immobilisée suite à l'apport d'effluent réel. Il est alors fort probable que la réduction de l'efficacité de la déphosphatation soit liée à un colmatage de la surface des scories par les MES réduisant la dissolution lente de CaO du laitier FAE.

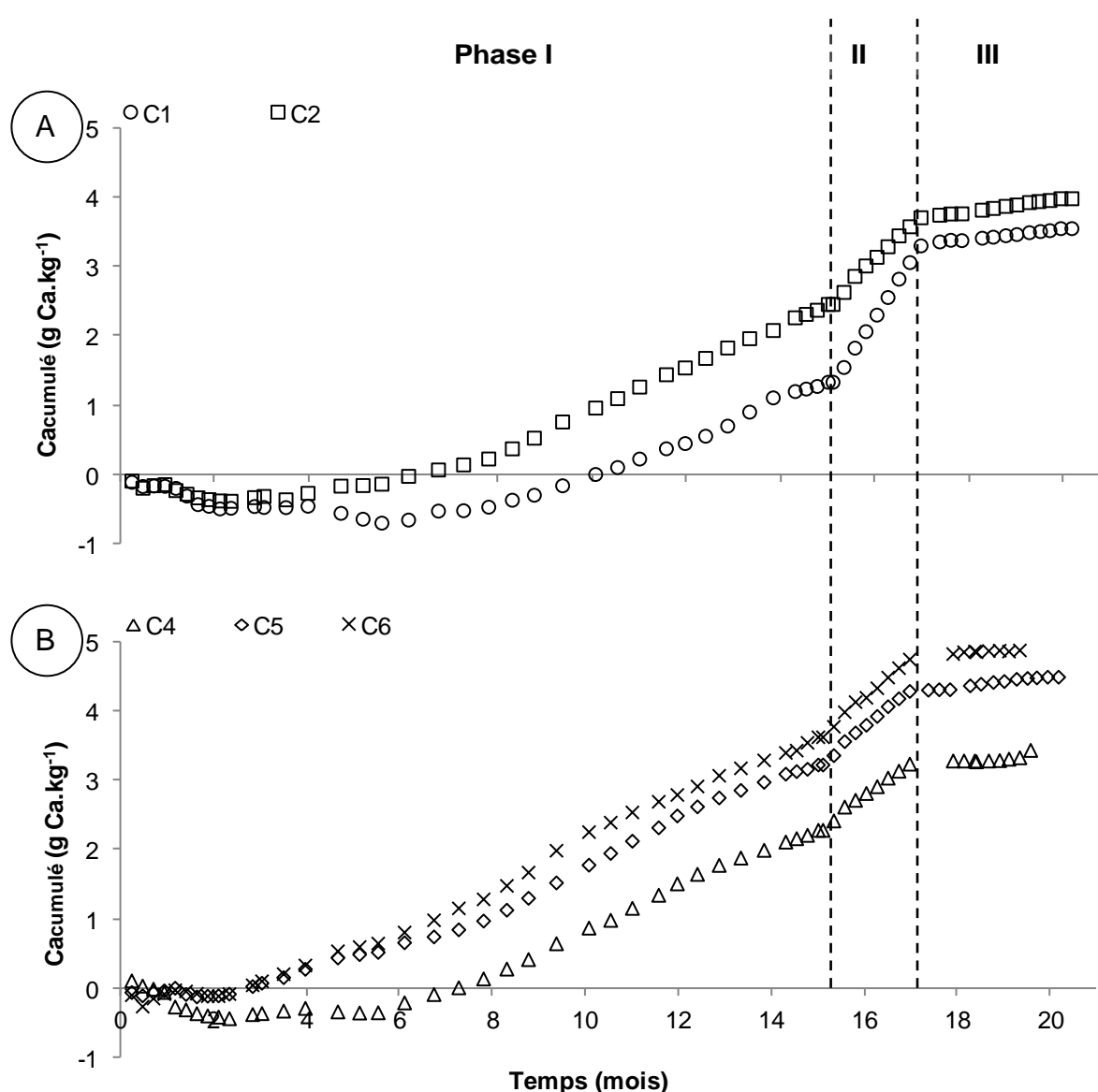


Figure 42 : Calcium cumulé en sortie des colonnes garnies de matériaux réactifs purs (A) et de mélange (B) en fonction du temps

### 3.2.2.2 Enlèvement du phosphore

#### - Concentration en phosphore réactif dissous

Lors de la phase I, la concentration en  $P_{RD}$  à la sortie des colonnes mesurée au cours du temps était inférieure à  $0,5 \text{ mg } P_{RD} \cdot L^{-1}$  (rendement supérieur à 98 %) que ce soit pour les colonnes garnies de matériaux réactifs purs ou composées en mélange. De ce fait, seules les phases II et III sont présentées sur la *Figure 43*. La norme de rejet attendue, à savoir  $2 \text{ mg } P_{RD} \cdot L^{-1}$ , est indiquée par un trait rouge. Cette valeur correspond à la concentration de sortie en phosphore la plus stricte pouvant être demandée pour une station d'épuration de moins de 2000 EH.

Une augmentation de la concentration de sortie en  $P_{RD}$  est observée sur toutes les colonnes malgré une concentration en phosphore moins élevée lors de la phase II. La concentration a toujours été inférieure à  $2 \text{ mg } P_{RD} \cdot L^{-1}$  et les rendements supérieurs à 85 %. L'alimentation en effluent réel a eu pour conséquence la réduction des performances épuratoires en phosphore. Aucune différence majeure entre les colonnes garnies de matériaux purs et en mélange n'a été observée.

Lors de la phase III, la concentration de sortie en  $P_{RD}$  a été proche de la limite de quantification (> 99 % de rendement) pendant 3 semaines, ce qui peut s'expliquer par un temps de contact prolongé de 2 semaines (déplacement des colonnes de l'entreprise Jean VOISIN SAS à l'EMN). Puis une augmentation de la concentration de sortie en  $P_{RD}$  a été observée au cours du temps bien que moins prononcée pour C1. En effet, la concentration n'a pas dépassé le seuil de  $2 \text{ mg } P_{RD} \cdot L^{-1}$  pour cette colonne. Pour toutes les autres, ce seuil a été dépassé après 18 mois d'expérimentation. Puis les concentrations ont augmenté jusqu'à  $5 \text{ mg } P_{RD} \cdot L^{-1}$  ( $\approx 75\text{-}80\%$  de rendement) au terme de l'expérience. Une fois de plus, l'influence de l'alimentation en effluent réel, menant à une diminution des cinétiques de dissolution du CaO, a conduit à la diminution des performances épuratoires en  $P_{RD}$ .

#### - Phosphore cumulé

La quantité de  $P_{RD}$  cumulé sur les colonnes au cours du temps a été calculée suivant la formule de l'*Équation 35*. Une faible différence d'accumulation en phosphore entre les colonnes a été observée. En effet, dans les colonnes se sont accumulés entre  $4,1$  et  $4,7 \text{ g } P \cdot kg^{-1}$  matériau. La concentration de  $2 \text{ mg } P_{RD} \cdot L^{-1}$  a été dépassée à la suite de la phase III après 18 mois d'expérimentation, ce qui représente une accumulation de  $4,0 \pm 0,2 \text{ g } P \cdot kg^{-1}$  sur les colonnes C2-4-5-6. Pour C1, ce dépassement n'a pas été observé.

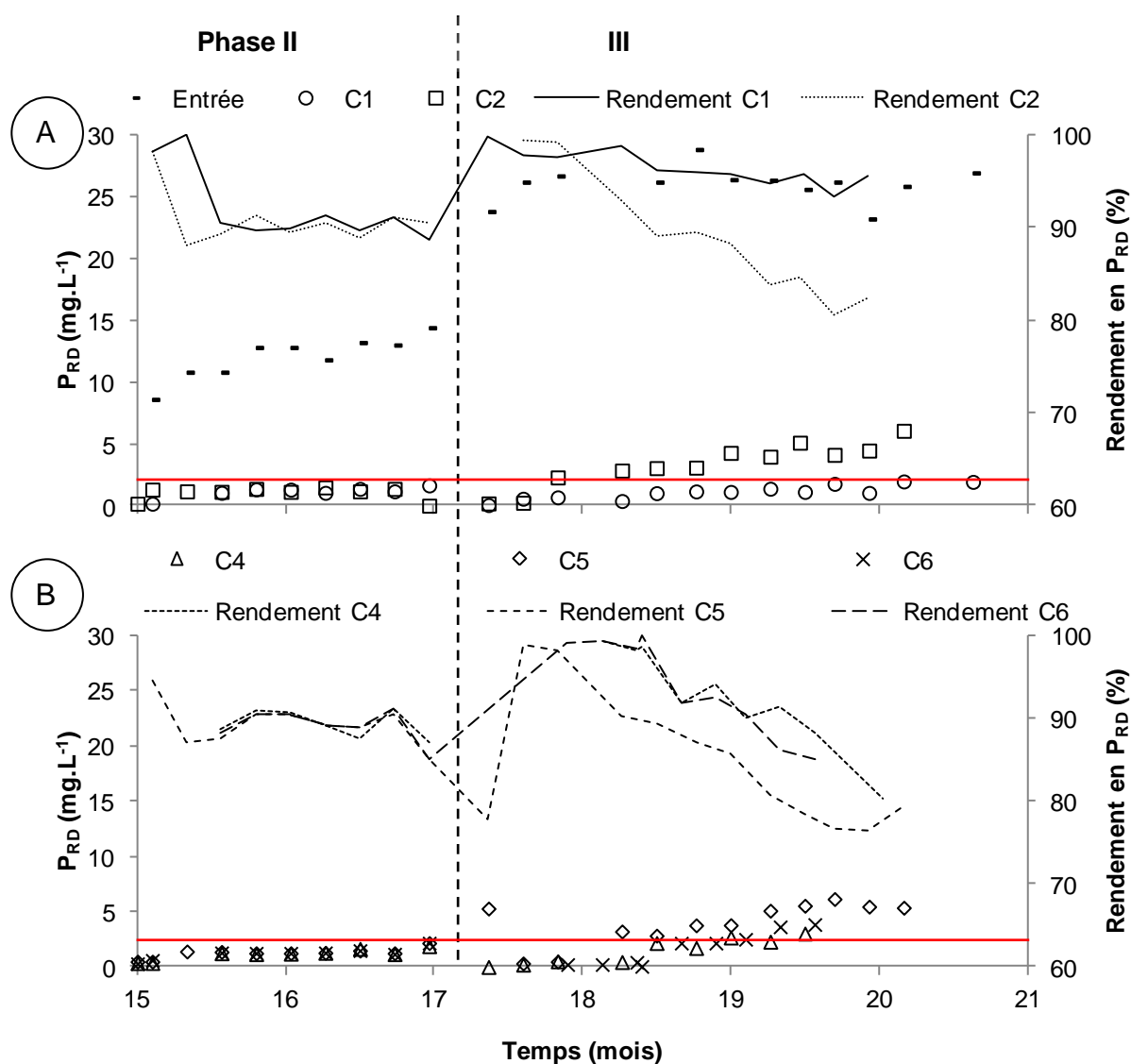


Figure 43 : Phosphore réactif dissous en sortie des colonnes garnies de matériaux réactifs purs (A) et de mélange (B) en fonction du temps (norme de rejet attendue représentée par le trait rouge). Nota : de  $t = 0$  mois jusque  $t = 15$  mois, le rendement en  $P_{RD}$  est supérieur à 99 %

### 3.2.3 Performances hydrauliques

L'efficacité de l'épuration est étroitement liée au comportement hydrodynamique des colonnes. Le temps de passage de l'effluent dans les colonnes influence grandement les processus d'élimination du phosphore. La détermination des temps de séjour permet d'appréhender les écoulements mis en jeu.

#### 3.2.3.1 Traçage à l'eau d'adduction

Un traçage hydraulique a été réalisé avec de l'eau d'adduction avant alimentation en effluent synthétique en phosphore. Les temps de séjour obtenus sont présentés dans le *Tableau 23*.

Tableau 23 : Temps de passage ( $\tau$ ) et temps de séjour ( $t_s$ ) des colonnes à  $t = 0$  jrs

| Colonne    | C1   | C2   | C4   | C5   | C6 |
|------------|------|------|------|------|----|
| $\tau$ (h) | 23,3 | 23,6 | 22,8 | 23,8 | 25 |
| $t_s$ (h)  | 33,6 | 34,8 | 34,3 | 36,3 | -  |

Les temps de séjour expérimentaux des colonnes sont 33 % plus élevés par rapport aux temps de passage théorique pour l'ensemble des colonnes. Le pourcentage moyen de traceur récupéré a été supérieur à 73 %.

### 3.2.3.2 Evolution des temps de séjour

Le temps de séjour a été calculé pour chaque colonne au cours du temps (*Figure 44*). Le temps de séjour a été plus de 2 fois supérieur au temps de passage dans les colonnes après 2 mois d'expérimentation. En effet, une augmentation brutale du temps de séjour a été observée lors du démarrage de l'installation. Ce phénomène a été accompagné par la formation d'un dépôt blanc visible à la surface des laitiers dans les colonnes.

Puis le temps de séjour s'est stabilisé après 2 mois d'expérimentation, à l'exception du traçage réalisé à 14 mois. Les traçages hydrauliques ayant été réalisés à des périodes différentes de l'année, l'effet de la température a entraîné une modification de la viscosité cinématique de l'eau. De ce fait, un temps de séjour plus faible a été observé au 14<sup>ème</sup> mois. En moyenne, les temps de séjour observés sur les colonnes C1-2-4-5-6 sont de  $51,7 \pm 4,4$  heures après le deuxième mois d'expérimentation.

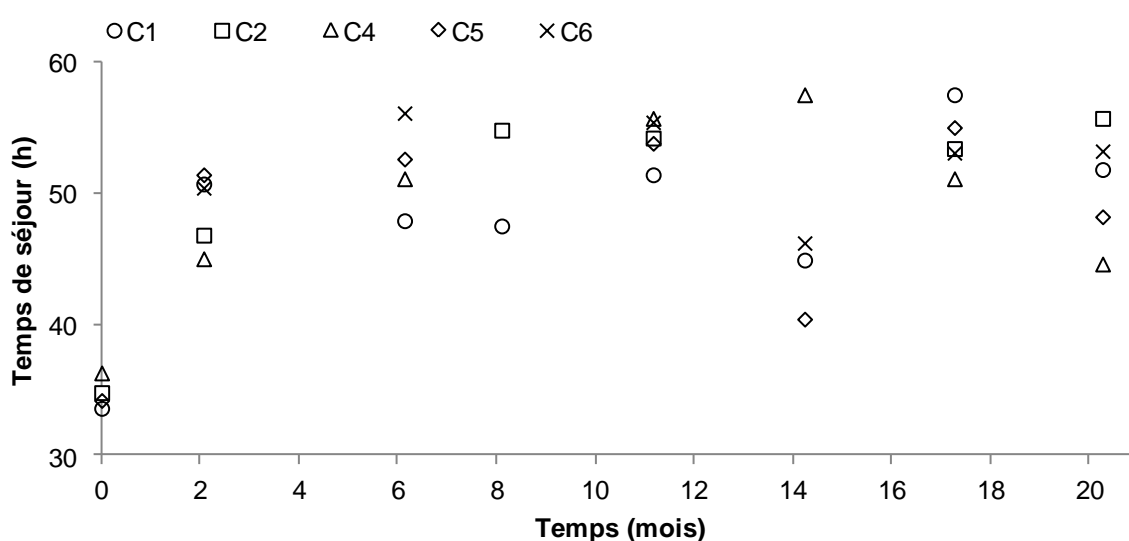


Figure 44 : Evolution du temps de séjour en fonction du temps d'expérimentation

Un traçage hydraulique réalisé simultanément avec du LiCl et de la fluorescéine montre un décalage et une traînée plus marquée avec l'utilisation de lithium (*Figure 45*). En effet, si l'on considère le pic de sortie du traceur, un retard d'environ 4 h est observé avec l'utilisation du LiCl.

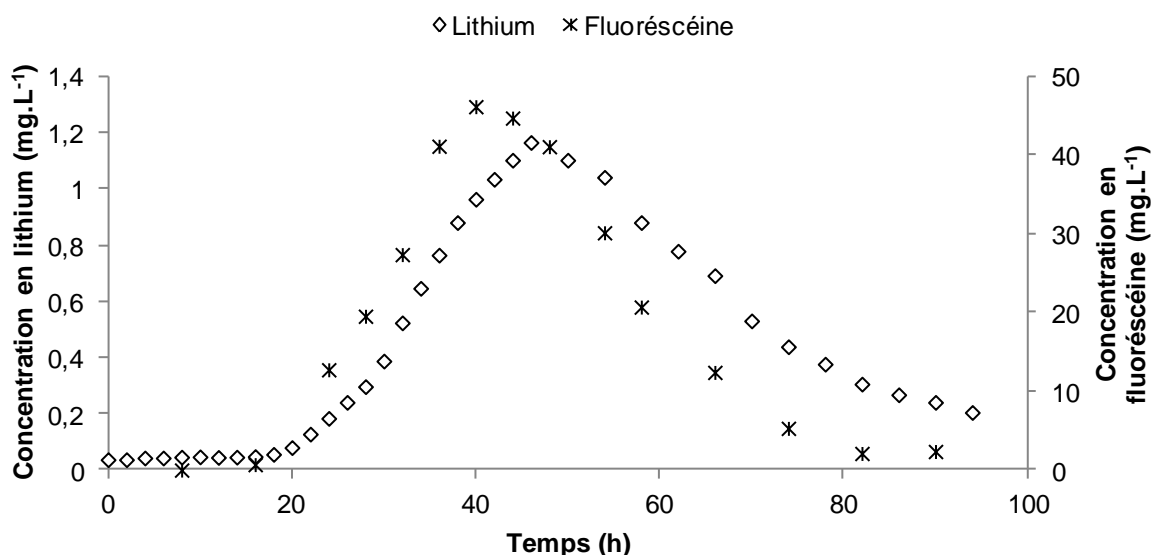


Figure 45: Comparaison d'un traçage hydraulique réalisé simultanément avec du chlorure de lithium et de la fluorescéine après 21 mois d'expérimentation.

### 3.2.3.3 Exploitation des courbes de DTS

L'allure des courbes de DTS (*Annexe 9*) apporte des informations sur le comportement hydraulique des colonnes au cours du temps.

Les courbes de DTS ont généralement présentées :

- Un temps de séjour supérieur au temps de passage indiquant la présence de courts-circuits ou de chemins préférentiels,
- Un étirement indéfini de la courbe de traînée signifiant une restitution lente du traceur,
- Un aplatissement et un abaissement du pic principal au cours du temps impliquant une poussée du traceur plus lente.

### 3.2.3.4 Modélisation des colonnes

Dans un premier temps, la confrontation du modèle RCPA et du modèle RPD (*Tableau 24*) a été réalisée sur la colonne C2. D'une façon générale, le modèle RCPA a fourni un résultat satisfaisant avec un coefficient de corrélation de Pearson supérieur à 0,9 quel que soit la période. Ainsi la modélisation des colonnes sera réalisée avec le modèle RCPA.

**Tableau 24: Résultats de la modélisation avec les modèles RCPA et RPD pour la colonne C2 (\* coefficient de corrélation de Pearson)**

| Mois      | Cascade de RPA (RCPA) |            |          | Piston à dispersion axial (RPD) |            |          |
|-----------|-----------------------|------------|----------|---------------------------------|------------|----------|
|           | Nombre de RPA série   | $\tau$ (h) | $R^{2*}$ | Nombre de Péclet                | $\tau$ (h) | $R^{2*}$ |
| <b>0</b>  | 2                     | 30         | 0,9      | 2                               | 12         | 0,35     |
| <b>2</b>  | 4                     | 44         | 0,98     | 4                               | 37         | 0,8      |
| <b>8</b>  | 9                     | 54         | 0,99     | 6                               | 50         | 0,92     |
| <b>14</b> | 11                    | 66         | 0,98     | 5                               | 32         | 0,51     |
| <b>20</b> | 9                     | 54         | 0,93     | 5                               | 51         | 0,92     |

Les résultats graphiques du modèle RCPA sont présentés pour les colonnes C1 et C2 en *Annexe 10* et les données spécifiques au modèle sont résumées dans le *Tableau 25*. Les paramètres suivants sont récapitulés : le temps de séjour, le nombre de RPA en série ( $N_{TIS}$ ) et le coefficient de corrélation de Pearson.

Globalement, le nombre de RPA augmente au cours de l'expérimentation. Cependant, à 20 mois d'expérimentation, le modèle RCPA ne permet pas de reproduire la courbe de traînée obtenue expérimentalement. L'écoulement dans la colonne se rapproche de plus en plus d'un écoulement piston puisque le nombre de RPA est doublé.

Tableau 25: Synthèse des résultats obtenus de la DTS et du modèle RCPA

| Paramètres               | Forme     | Unité | C1   |      |      |      |      | C2   |      |      |      |      | C4   |      |      |      |      | C5   |      |      |      |      | C6 |      |      |      |      |
|--------------------------|-----------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----|------|------|------|------|
|                          |           | mois  | 0    | 2    | 8    | 14   | 20   | 0    | 2    | 8    | 14   | 20   | 0    | 2    | 8    | 14   | 20   | 0    | 2    | 8    | 14   | 20   | 0  | 2    | 8    | 14   | 20   |
| Temps de passage         | $\tau$    | h     |      |      | 23,3 |      |      |      |      | 23,6 |      |      |      |      | 22,8 |      |      |      |      | 23,8 |      |      |    |      |      | 25   |      |
| Temps de séjour          | $t_s$     | h     | 33,6 | 50,7 | 47,5 | 44,9 | 51,8 | 34,8 | 46,8 | 54,8 | 62,4 | 55,7 | 36,3 | 45   | 51,1 | 57,5 | 51,1 | 34,2 | 51,4 | 52,6 | 40,4 | 48,2 | -  | 50,4 | 56,1 | 53,1 | 53,2 |
| Pic de sortie du traceur | $t_{max}$ | h     | 14   | 38   | 32   | 35   | 44   | 20   | 39   | 46   | 56   | 46   | 26   | 32   | 37   | 52   | 40   | 12   | 49   | 52   | 37   | 34   | -  | 38   | 52   | 41   | 46   |
| Traceur récupéré         | -         | %     | 73   | 110  | 84   | 49   | 92   | 82   | 114  | 108  | 78   | 100  | 87   | 95   | 100  | 88   | 95   | 92   | 103  | 99   | 57   | 105  | -  | 94   | 91   | 70   | 108  |
| Efficacité hydraulique   | $\lambda$ | %     | 144  | 218  | 204  | 193  | 222  | 147  | 198  | 232  | 264  | 236  | 159  | 197  | 224  | 252  | 224  | 143  | 216  | 221  | 170  | 202  | -  | 202  | 224  | 212  | 224  |
| Durée du traçage         | $\Theta$  | -     | 4    | 4    | 4    | 3    | 4    | 4    | 4    | 4    | 3    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 3    | 4    | -  | 4    | 4    | 3    | 4    |
| Modèle RCPA              |           |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |    |      |      |      |      |
| Temps de séjour          | $\tau$    | h     | 20   | 48   | 48   | 48   | 49   | 30   | 44   | 54   | 66   | 54   | 32   | 42   | 48   | 60   | 45   | 24   | 49   | 56   | 45   | 48   | -  | 48   | 54   | 50   | 54   |
| Nombre de réacteurs      | $N_{TIS}$ | -     | 4    | 6    | 6    | 8    | 7    | 2    | 4    | 9    | 11   | 9    | 4    | 6    | 8    | 10   | 9    | 4    | 7    | 8    | 9    | 6    | -  | 8    | 9    | 10   | 9    |
| $R^2$                    | -         | -     | 0,87 | 0,98 | 0,97 | 0,91 | 0,92 | 0,9  | 0,98 | 0,99 | 0,98 | 0,93 | 0,95 | 0,92 | 0,97 | 0,96 | 0,95 | 0,91 | 0,97 | 0,98 | 0,99 | 0,97 | -  | 0,98 | 0,98 | 0,95 | 0,99 |



### 3.2.4 Cinétique d'élimination du phosphore

Deux modèles cinétiques ont été utilisés pour modéliser l'élimination du phosphore sur les colonnes : une cinétique d'ordre 0 puis une cinétique d'ordre 1.

Une cinétique d'ordre 0 a été utilisée lorsque la concentration mesurée était inférieure à  $0,5 \text{ mg P}_{\text{RD}} \cdot \text{L}^{-1}$  lors de la phase I. Puis une cinétique d'ordre 1 avec le modèle PkC\* a permis de décrire l'élimination du phosphore au sein de la colonne C2 des phases II et III. Ce modèle est basé sur le nombre de RPA en série  $N_{\text{TIS}}$  déterminé à partir du modèle hydraulique RCPA. La valeur de  $P_{\text{TIS}}$  est égale à 8 en considérant  $P_{\text{TIS}} < N_{\text{TIS}}$ .

La constante cinétique du 1<sup>er</sup> ordre du modèle PkC\* pour la phase II est  $k_T = k_{20} = 360 \text{ m} \cdot \text{an}^{-1}$ . Globalement, le modèle PkC\* fournit une réponse moyenne des valeurs expérimentales de sortie avec un coefficient de corrélation de Pearson de 0,57 (Figure 46).

Les données expérimentales entre le 17<sup>ème</sup> (début de la phase III) et 18<sup>ème</sup> mois n'ont pas été représentées par le modèle PkC\* à cause du temps de contact prolongé ( $> 2$  semaines lors du déplacement des colonnes) qui a conduit à une élimination du phosphore supérieure à 99 %, ce qui n'est pas représentatif du fonctionnement normal de la colonne.

Au cours de la phase III, la constante cinétique du 1<sup>er</sup> ordre est plus faible :  $k_T = k_{20} = 290 \text{ m} \cdot \text{an}^{-1}$ . L'augmentation de la concentration en phosphore au cours du temps n'a pas pu être modélisée et suggère la prise en compte de paramètres supplémentaires dans le modèle PkC\*. Lors de la phase II, le vieillissement des colonnes avec un effluent réel a conduit à l'appauvrissement du calcium relargué par le laitier FAE2 en lien avec un colmatage du matériau avec les matières particulaires et organiques.

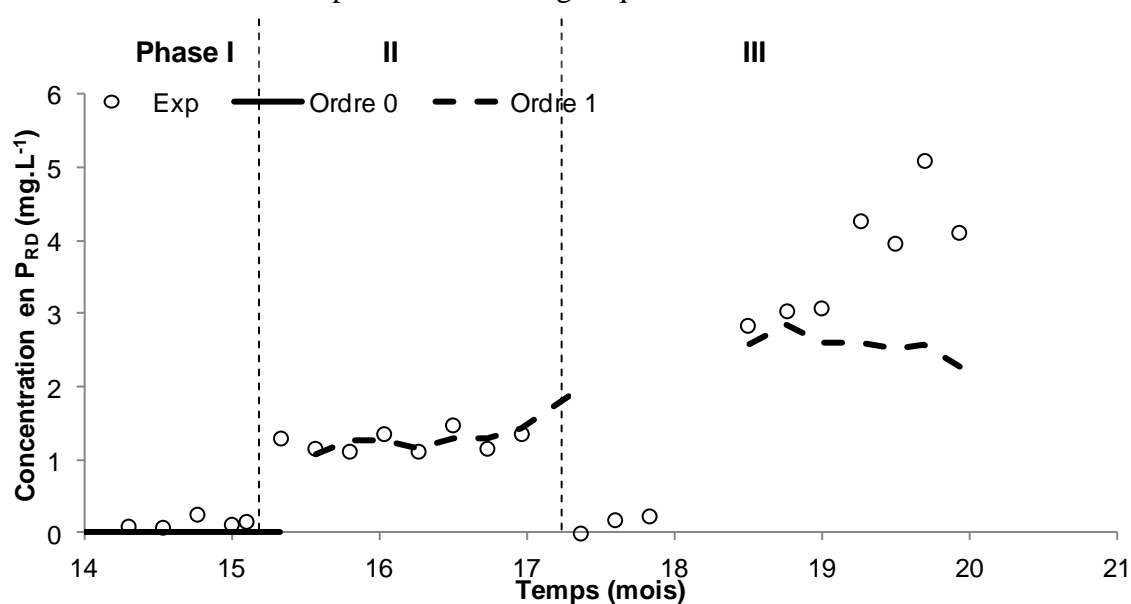


Figure 46: Cinétique d'élimination du phosphore à la sortie de la colonne C2

### 3.2.5 Mécanismes épuratoires

Dans une première partie, il est proposé de confronter les paramètres physico-chimiques mesurés sur la colonne C2 au niveau des 3 piézomètres (*Figure 47*). D'une manière générale, la réduction des rendements en phosphore sur la colonne est directement liée à deux paramètres : le pH et le calcium.

Au cours de la phase I, la *Figure 47* fait apparaître une diminution du pH ( $\approx 9$ ) lorsque l'élimination en phosphore tend à diminuer. Cependant, l'allure générale de la *Figure 47B* montre une inversion des courbes C2-1, C2-2 et C2-3. En effet, l'accumulation en calcium dans la colonne C2 devrait être logiquement la plus élevée pour  $C2 > C2-3 > C2-2 > C2-1$ . Or, ce n'est pas le cas. Ce résultat peut s'expliquer par la technique de prélèvement effectuée à l'aide d'une seringue. Une fraction du précipité P-Ca présent dans la colonne a pu être prélevée. D'ailleurs, une surestimation de la concentration en calcium et en phosphore au 6<sup>ème</sup> mois d'alimentation sur la *Figure 47A* pour C2-2 est accompagnée d'une diminution du rendement en phosphore.

La phase II montre l'influence de la concentration en calcium de l'effluent d'entrée trois fois plus élevé par rapport à la phase I. Malgré une concentration en phosphore total réduite d'un facteur 2 et un apport en matière particulaire de  $30 \pm 10 \text{ mg MES.L}^{-1}$ , le rendement épuratoire en phosphore a augmenté de 35 % et 20 % sur C2-1 et C2-2 respectivement. Environ 75 % de l'élimination du phosphore est localisée dans le premier quart de la colonne C2.

Ensuite, les rendements en phosphore ont diminué au cours de la phase III à tous les niveaux de la colonne suite à l'alimentation en effluent réel. De même, le pH a diminué et la quantité de calcium cumulée dans la colonne s'est stabilisée.

En résumé, la dépendance de l'élimination du phosphore avec la quantité de calcium et l'évolution du pH dans le temps est vérifiée. Dans le cas d'une augmentation de la concentration en calcium de l'effluent à traiter, la réaction de déphosphatation a lieu où le matériau est le plus saturé en phosphore, c'est-à-dire en entrée de colonne.

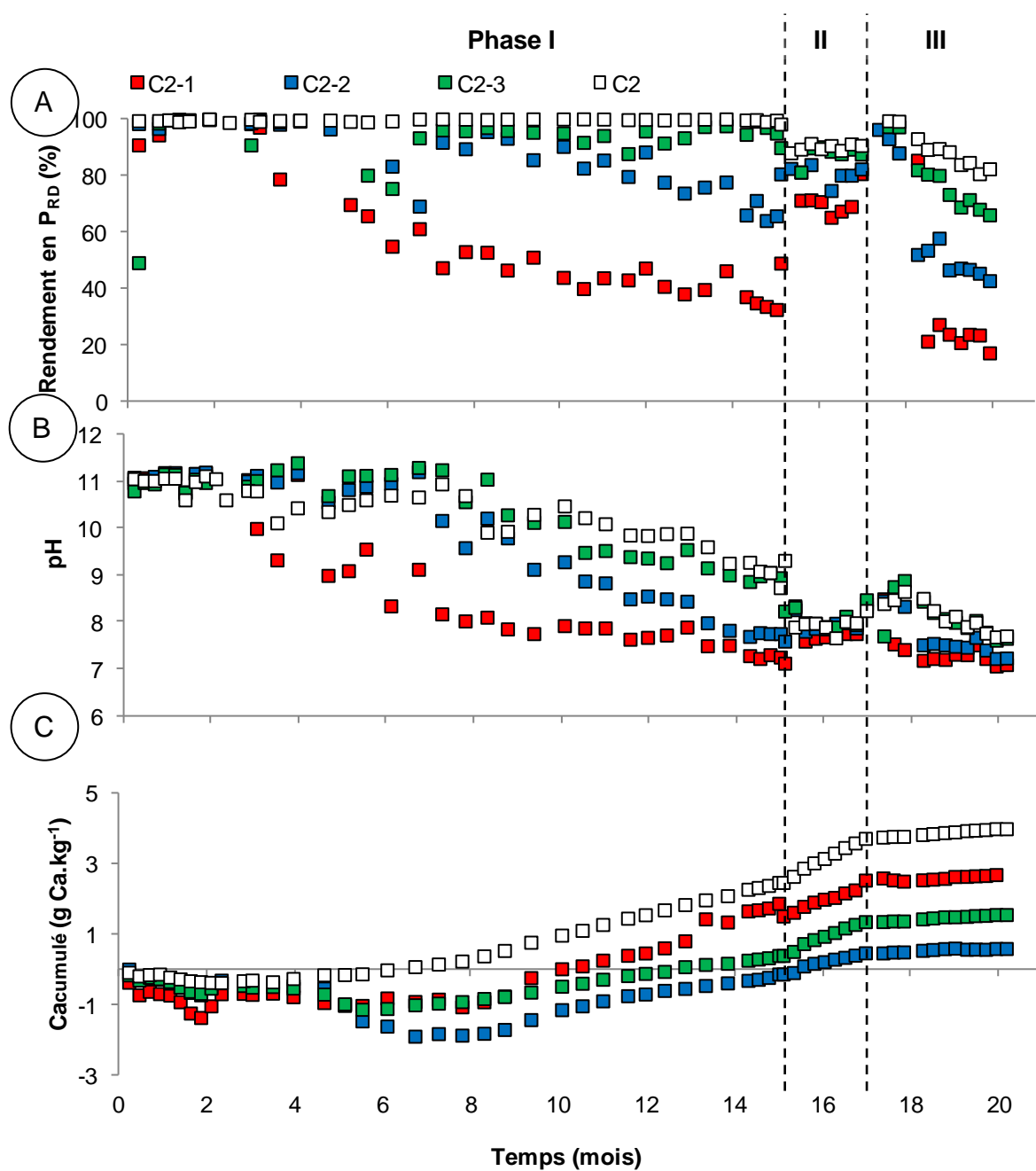
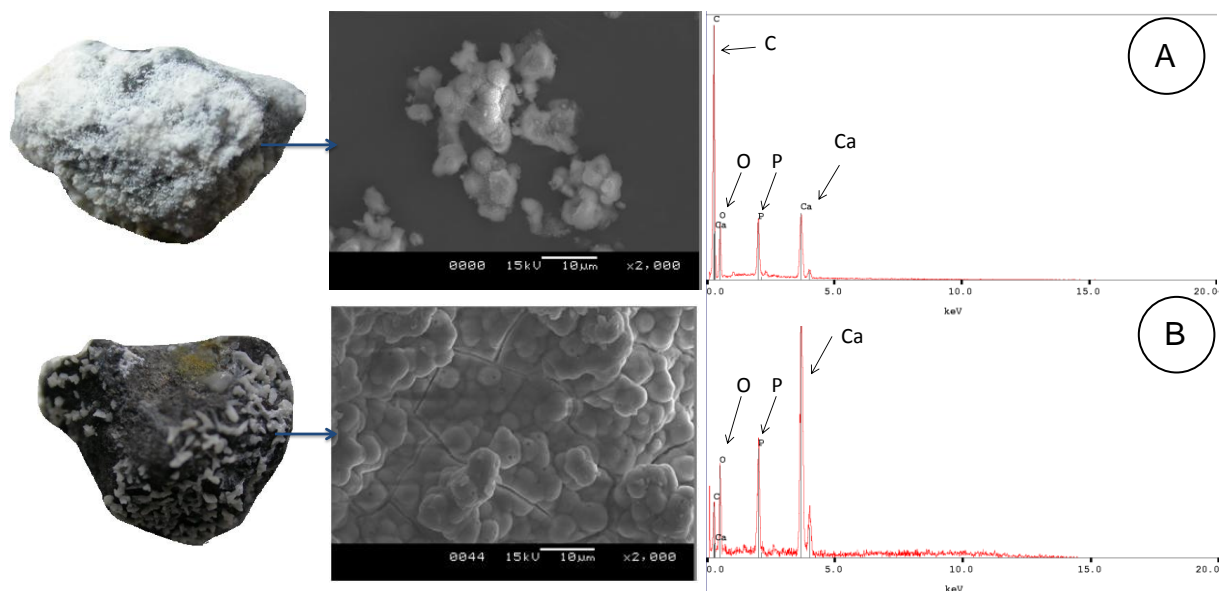


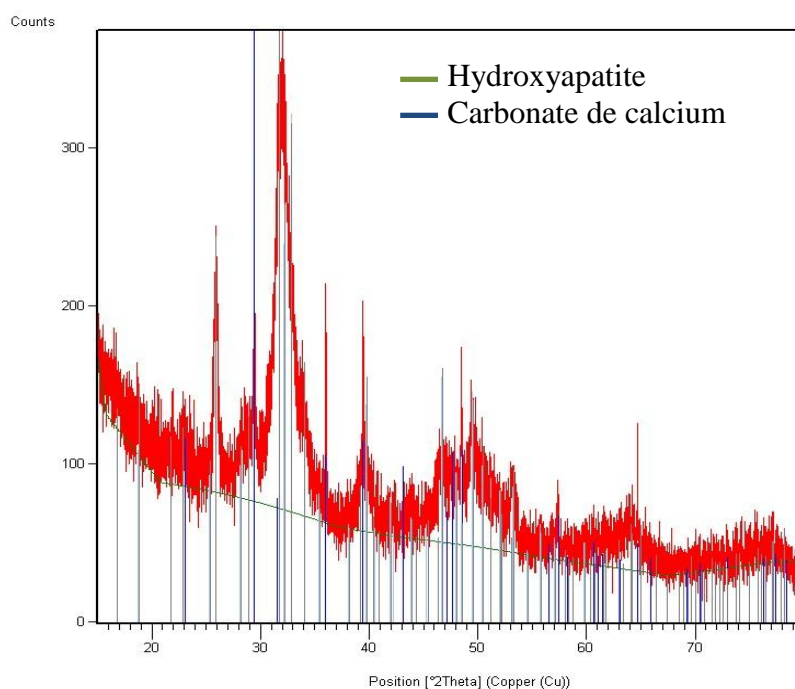
Figure 47: Relation entre le rendement en  $P_{RD}$  (A), le pH (B), le calcium cumulé (C) en fonction des piézomètres et du temps sur la colonne C2

Après démantèlement de la colonne C5, une observation macroscopique a mis en évidence la présence de deux composés principaux : une poudre blanche et des cristaux visibles à la surface du laitier FAE2. Les analyses MEB et EDX (*Figure 48*) ont montré d'une part la présence de composés amorphes et d'autre part la présence de calcium, phosphore et oxygène.



**Figure 48 : Photographie MEB et analyse EDX de la poudre blanche (A) et des cristaux à la surface du laitier FAE2 (B) après 21 mois d'expérimentation dans la colonne C5**

L'analyse DRX de la poudre blanche (*Figure 49*) a montré que le carbone mesuré par EDX sur la *Figure 48A* est lié à la formation de carbonate de calcium tandis que le composé P-Ca correspond à de l'hydroxyapatite.



**Figure 49: Analyse DRX de la poudre blanche en surface du laitier FAE2 de la colonne C5**

### 3.3 Echelle pilote

Cette partie est consacrée aux résultats des performances épuratoires et hydrauliques de 4 filtres réactifs. Les objectifs de l'étude menée à échelle pilote sont de :

- i. Définir la capacité d'accumulation maximale en phosphore des laitiers FAE1 et FAE2 en condition réelle,
- ii. Développer un modèle cinétique du filtre réactif le plus efficace comme outil de dimensionnement,
- iii. S'assurer de la revalorisation du laitier FAE saturé en phosphore.

#### 3.3.1 Paramètres physico-chimiques

##### 3.3.1.1 pH

Le pH de l'effluent d'entrée a été peu variable au cours du temps ( $6,55 \pm 0,49$ ). Le pH des effluents de sortie des filtres réactifs est représenté en fonction du temps, de la température de l'effluent et des différentes phases d'alimentation (*Figure 50*). De plus, le seuil maximal de la norme de rejet des effluents vers le milieu récepteur est défini par un trait rouge.

Deux résultats majeurs sont observés :

- la variation du pH de l'effluent de sortie des filtres réactifs en fonction de la température et du pH d'entrée,
- un pH plus élevé pour les filtres F3 et F4 comparativement aux filtres F1 et F2 respectivement (*Tableau 26*).

**Tableau 26: pH moyen au cours des différentes phases du suivi des filtres réactifs**

| Etape        | n         | Entrée          | F1              | F2              | F3              | F4              |
|--------------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| <b>I</b>     | <b>32</b> | $6,48 \pm 0,53$ | $7,93 \pm 0,39$ | $8,67 \pm 0,52$ | $8,61 \pm 0,58$ | $9,11 \pm 0,66$ |
| <b>II</b>    | <b>15</b> | $6,73 \pm 0,61$ | $8,18 \pm 0,74$ | $8,57 \pm 0,66$ | $8,41 \pm 0,57$ | $8,63 \pm 0,58$ |
| <b>III</b>   | <b>21</b> | $6,63 \pm 0,40$ | $8,00 \pm 0,58$ | $8,67 \pm 0,68$ | $8,42 \pm 0,65$ | $8,84 \pm 0,74$ |
| <b>IV</b>    | <b>7</b>  | $6,44 \pm 0,35$ | $7,87 \pm 0,38$ | $8,08 \pm 0,35$ | $7,95 \pm 0,38$ | $8,20 \pm 0,54$ |
| <b>Total</b> | <b>75</b> | $6,55 \pm 0,48$ | $7,96 \pm 0,53$ | $8,55 \pm 0,60$ | $8,41 \pm 0,62$ | $8,80 \pm 0,69$ |

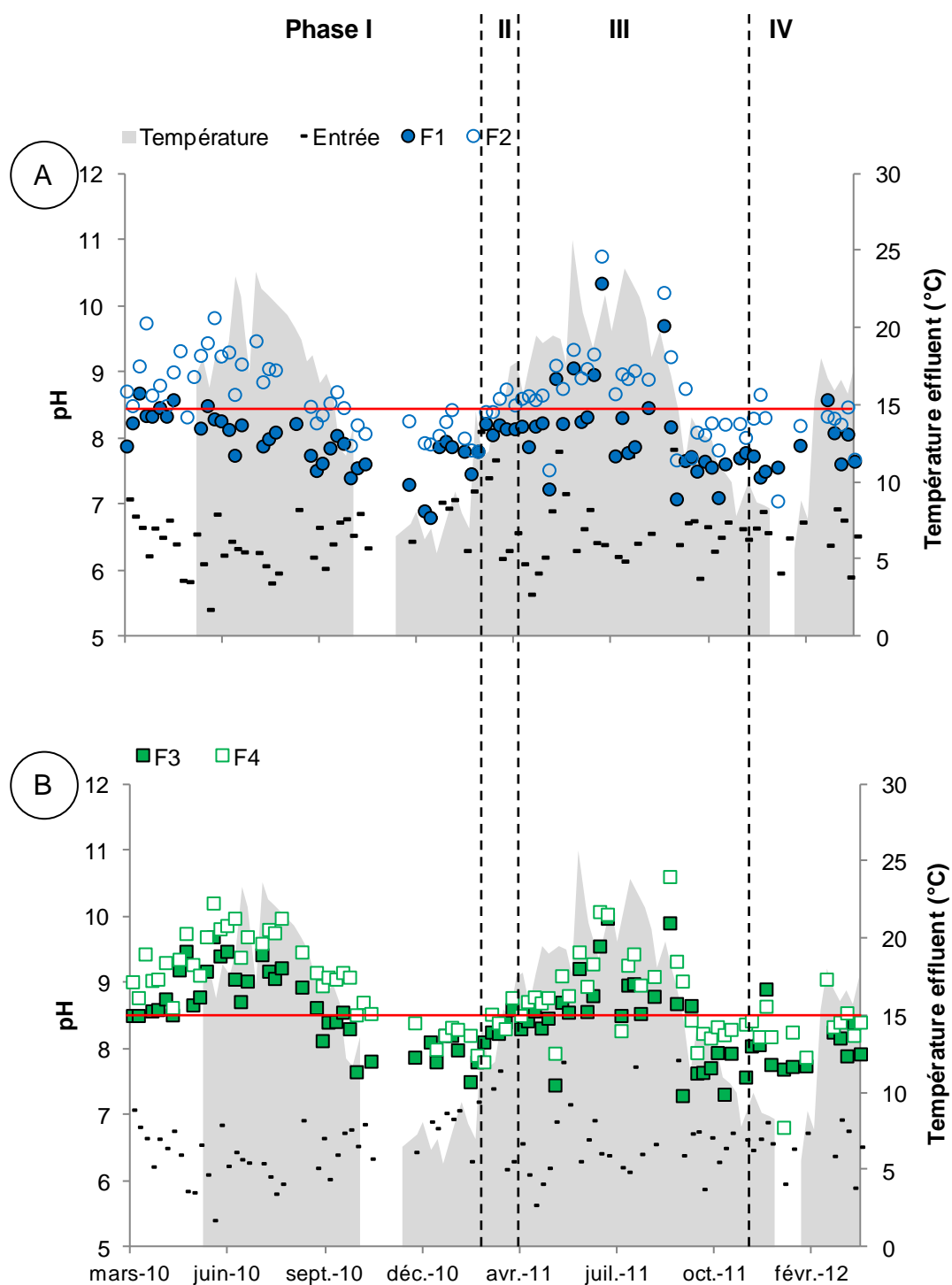


Figure 50 : Evolution du pH en entrée et en sortie des filtres réactifs F1, F2 (A) et F3, F4 (B) au cours du temps (norme de rejet maximale représentée par le trait rouge)

Ce suivi démontre une forte réactivité du laitier FAE caractérisée par une augmentation du pH de l'effluent de sortie des filtres réactifs au-dessus d'une température estimée à 15 °C (mars à octobre). De plus, il convient de mentionner que pour cette période le pH d'entrée est plus acide en raison d'une nitrification plus poussée dans le filtre à sable situé en amont des filtres réactifs. Ces phénomènes favorisent le relargage d'ions hydroxydes présents à la surface du laitier dans le milieu réactionnel. En outre, cette réactivité est plus importante pour les fines granulométries mises en place dans les filtres réactifs F2 et F4. Le pH en sortie des filtres réactifs est plus élevé avec l'utilisation de FAE2 de 0,7 unité à granulométrie égale au laitier FAE1. La provenance du matériau aurait alors une influence sur le paramètre pH.

La réglementation française impose un pH de sortie d'une station d'épuration compris entre 5,5 et 8,5. Or, ce paramètre est largement au-dessus de la limite de rejet pour l'ensemble des filtres réactifs en période estivale.

#### 3.3.1.2 Potentiel rédox

Le potentiel rédox moyen de l'effluent d'entrée était de  $166 \pm 43$  mV. En sortie des filtres réactifs, le potentiel rédox est inférieur à celui d'entrée, mais reste toujours positif (excepté pour F4 de juin à août 2010). Les valeurs positives (*Figure 51*) témoignent des conditions aérobies des filtres réactifs. L'augmentation du potentiel rédox en Avril 2011 n'a pas pu être expliquée.

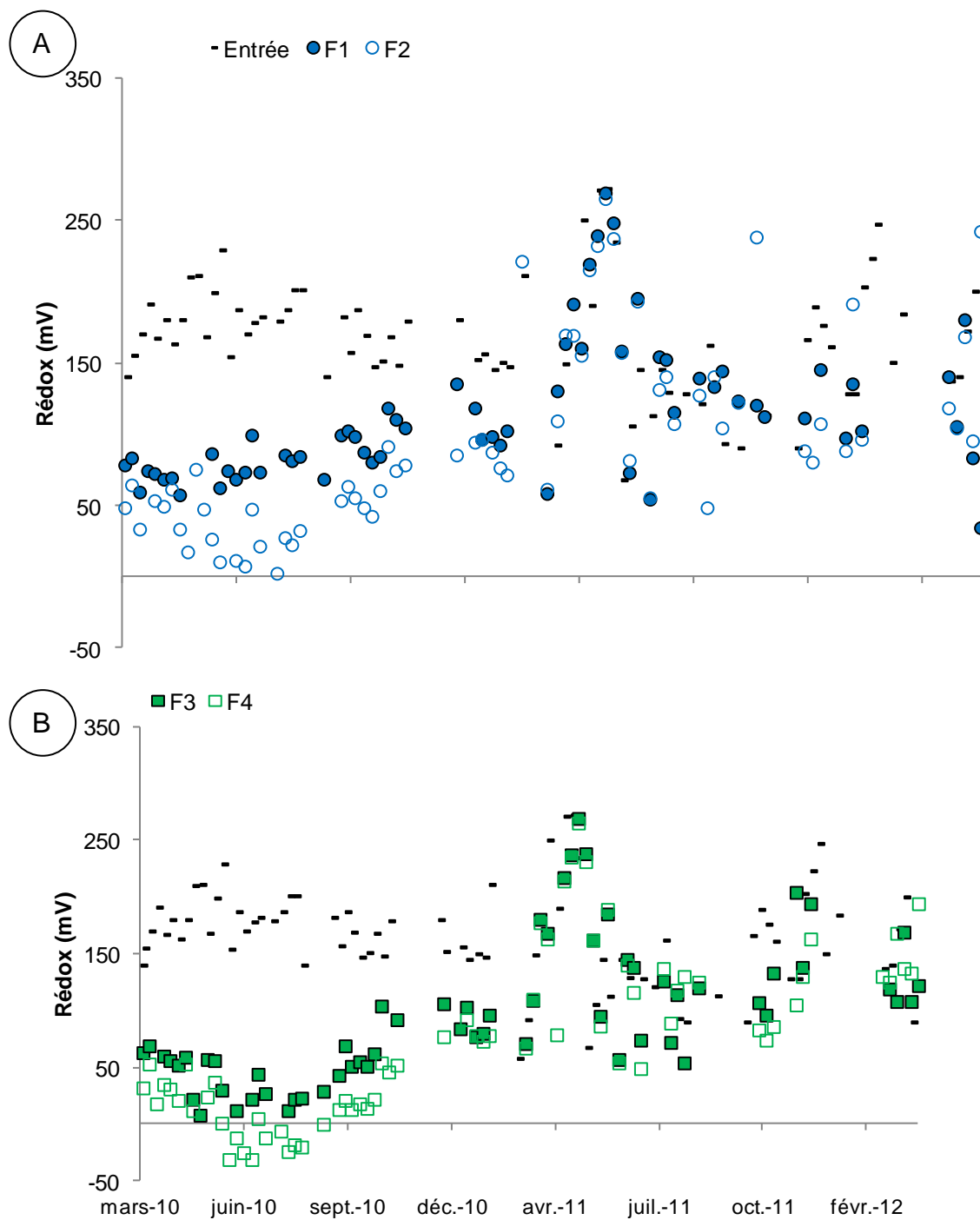


Figure 51 : Potentiel rédox en entrée et en sortie des filtres réactifs F1, F2 (A) et F3, F4 (B) au cours du temps



### 3.3.2 Performances épuratoires

#### 3.3.2.1 Matières en suspension

La concentration moyenne en MES de l'effluent d'entrée était de  $11 \pm 6$  mg MES.L<sup>-1</sup>. Un relargage de MES est observé au démarrage des filtres réactifs jusqu'en août 2010. A la suite de cette période, la concentration en MES en sortie des filtres réactifs est inférieure à celle d'entrée ce qui représente environ 45 % d'élimination. La réglementation française impose un rejet en MES de 35 mg MES.L<sup>-1</sup> représenté par le trait rouge sur la *Figure 52*. Cette valeur n'a jamais été dépassée sur deux années d'expérimentation. Les résultats obtenus ont démontré par ailleurs qu'un relargage d'un précipité P-Ca n'a pas eu lieu durant l'expérimentation.

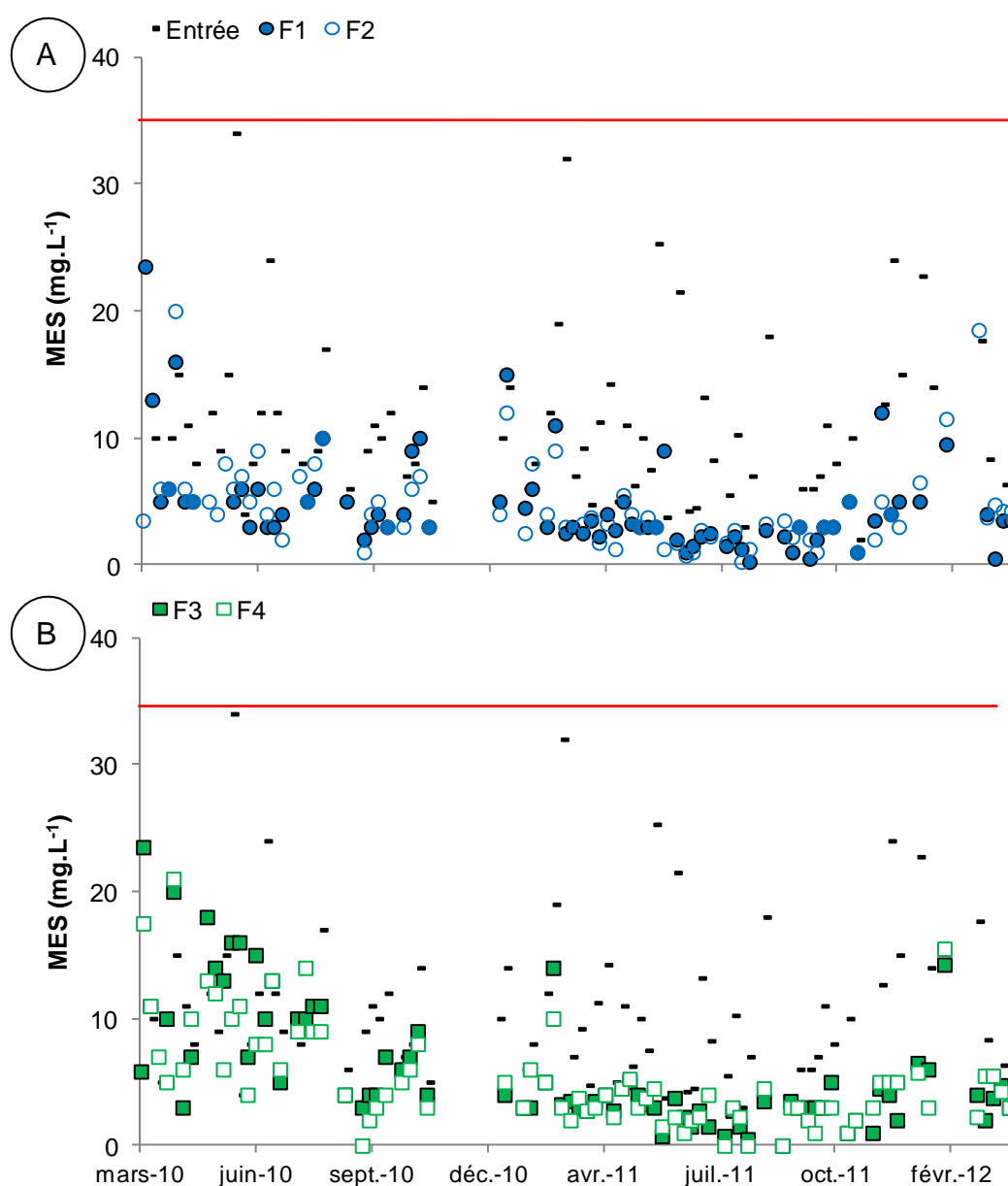


Figure 52 : Concentration en matières en suspension en entrée et en sortie des filtres réactifs F1, F2 (A) et F3, F4 (B) au cours du temps (norme de rejet représentée par le trait rouge)

### 3.3.2.2 Calcium réactif dissous

La concentration en calcium de l'effluent d'entrée était de  $143 \pm 51 \text{ mg Ca.L}^{-1}$ . Des valeurs positives du calcium cumulé au sein des filtres réactifs F3 et F4 sont observées jusqu'en septembre 2010 (*Figure 53*). Ce résultat témoigne d'une consommation en calcium majorée avec le laitier FAE2, ce qui peut certainement être mis en relation avec les performances épuratoires en phosphore.

Puis une décroissance du calcium cumulé est observée au cours du temps. Le relargage du calcium en sortie des filtres réactifs est plus important pour le laitier FAE1 et pour les granulométries plus grosses. En résumé, la quantité de calcium relarguée est plus importante pour  $F1 > F2 > F3 > F4$ .

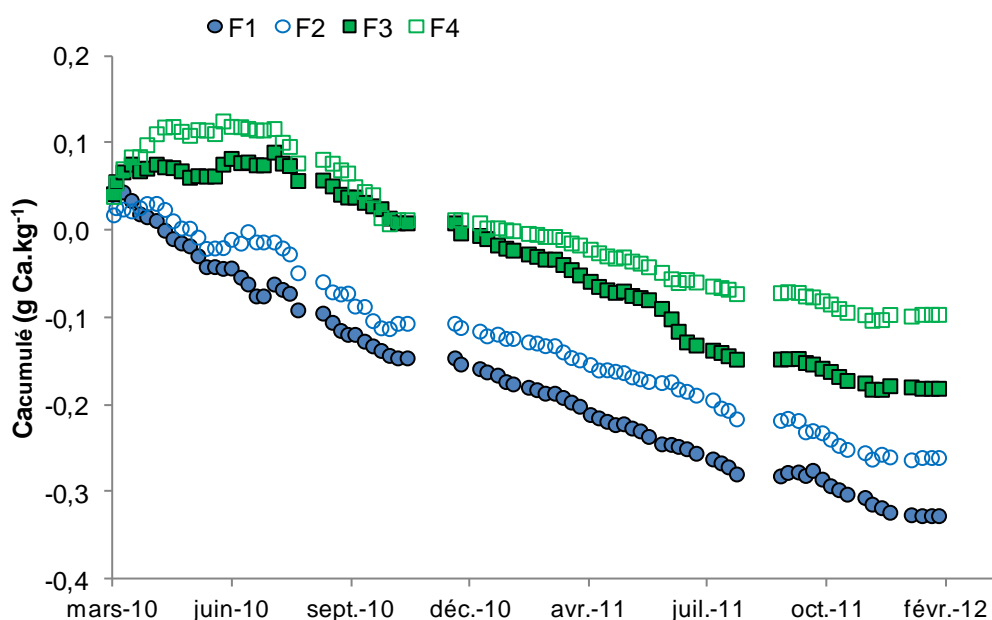


Figure 53 : Calcium cumulé au cours du temps dans les filtres réactifs

### 3.3.2.3 Enlèvement du phosphore

#### - Phosphore total

La concentration en  $P_{TOT}$  de l'effluent d'entrée a été variable au cours du temps. Sur deux années d'expérimentation, des pics de concentration en  $P_{TOT}$  ont été observés en période estivale (*Figure 54*). La concentration moyenne en entrée sur ces deux années a été de  $10,1 \pm 3,3 \text{ mg P}_{TOT}.\text{L}^{-1}$ .

La variation de la concentration de sortie en  $P_{TOT}$  des filtres réactifs est à mettre en relation pour les mêmes raisons que celles évoquées lors du suivi du pH : l'influence de la température, le type de matériau et la granulométrie utilisée. Premièrement, le rendement

d'élimination en  $P_{TOT}$  du filtre réactif F4 a montré une forte dépendance avec la température comme le montre la *Figure 55*.

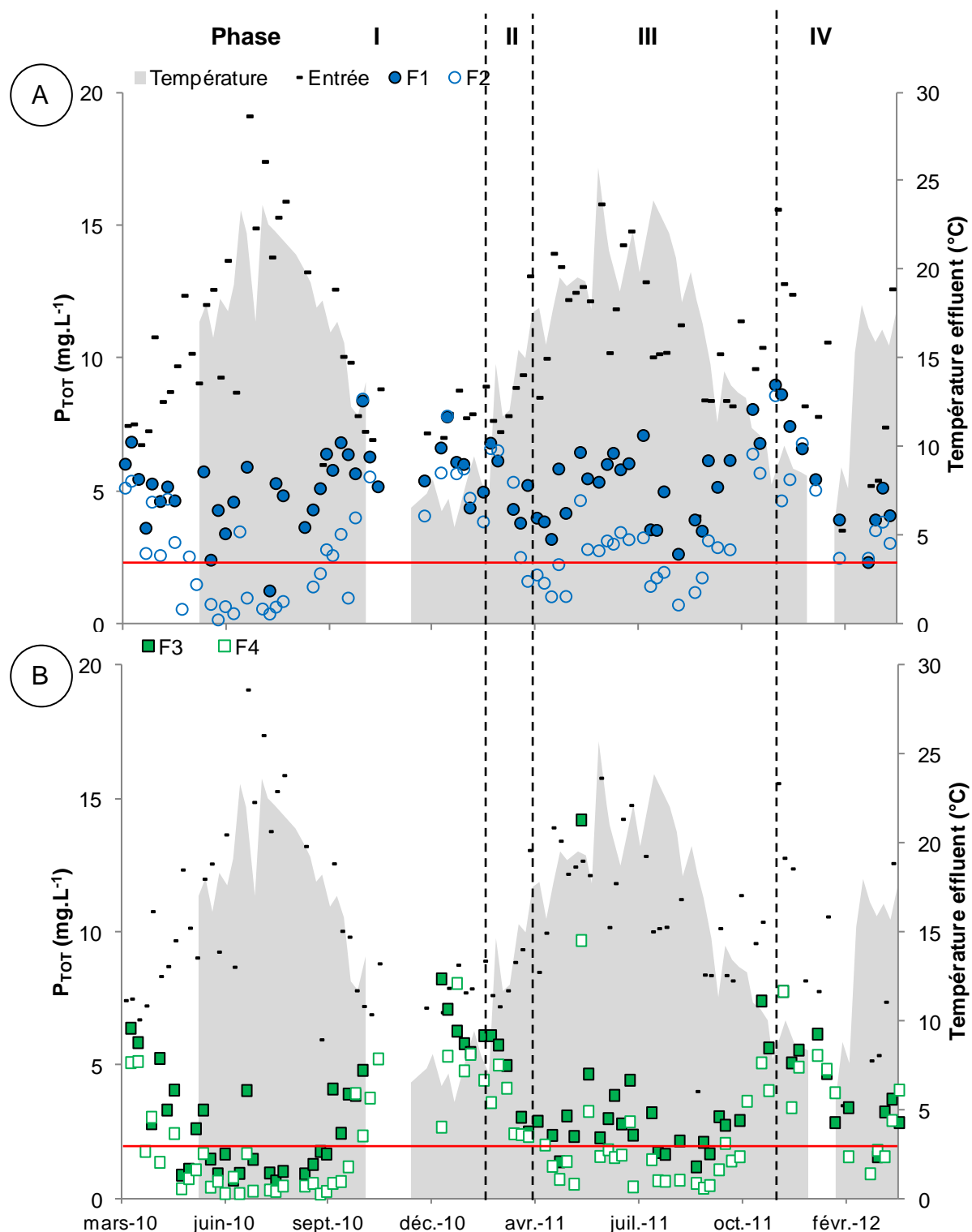


Figure 54 : Suivi de la concentration en phosphore total au cours du temps et en fonction du temps de séjour appliqué pour les filtres réactifs F1, F2 (A) et F3, F4 (B) (norme de rejet attendue représentée par le trait rouge)

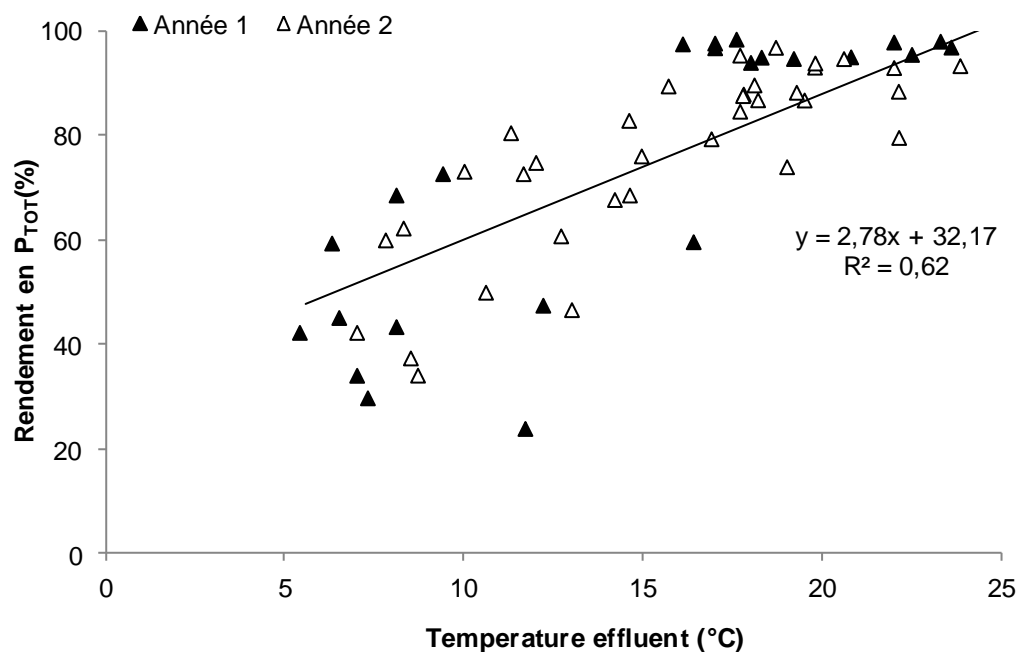


Figure 55: Rendement d'élimination en phosphore total du filtre réactif F4 en fonction de la température

Deuxièmement, l'effet du matériau et de sa granulométrie est visible sur la *Figure 54*. Pour appuyer ces résultats, le *Tableau 27* présente les concentrations moyennes en sortie des filtres réactifs pour chaque phase de l'étude. Le rôle des différentes phases, avec l'augmentation du temps de séjour du filtre réactif à 24 h (Phase II et IV), était de contrer l'effet de la diminution de la température ( $T < 15\text{ °C}$ ). Avec une bonne gestion du temps de séjour sur 2 années d'expérimentation, la concentration de sortie en  $P_{TOT}$  minimale est obtenue avec le filtre  $F4 < F2 = F3 < F1$ . Une concentration de sortie sur F4 de  $2,9\text{ mg } P_{TOT} \cdot L^{-1}$  est observée. Bien que des concentrations inférieures à  $2\text{ mg } P_{TOT} \cdot L^{-1}$  en sortie de F4 aient été atteintes lors de la période estivale ( $T > 15\text{ °C}$ ), ces résultats montrent la difficulté des filtres réactifs garnis de laitiers FAE à atteindre une concentration de sortie fixée à  $2\text{ mg } P_{TOT} \cdot L^{-1}$  toute l'année avec des temps de séjour de 24 ou 48 h.

Tableau 27 : Concentrations moyennes en phosphore total au cours des différentes phases du suivi des filtres réactifs

| Phase | n  | Entrée         | F1            | F2            | F3            | F4            |
|-------|----|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| I     | 32 | $11,0 \pm 4,0$ | $6,1 \pm 3,3$ | $4,0 \pm 4,5$ | $3,8 \pm 2,9$ | $2,6 \pm 2,8$ |
| II    | 15 | $8,9 \pm 2,1$  | $5,0 \pm 2,1$ | $4,1 \pm 2,9$ | $4,3 \pm 2,4$ | $3,3 \pm 2,0$ |
| III   | 21 | $9,9 \pm 1,9$  | $6,5 \pm 1,8$ | $4,1 \pm 2,3$ | $4,1 \pm 2,3$ | $2,6 \pm 1,9$ |
| IV    | 7  | $9,7 \pm 3,3$  | $6,0 \pm 2,4$ | $5,0 \pm 2,1$ | $4,8 \pm 1,9$ | $3,7 \pm 1,8$ |
| Total | 75 | $10,1 \pm 3,3$ | $6,0 \pm 2,6$ | $4,2 \pm 3,4$ | $4,2 \pm 2,5$ | $2,9 \pm 1,3$ |

## - Phosphore cumulé

La quantité de phosphore cumulée sur les filtres réactifs est supérieure pour le filtre F4 > F2, F3 > F1 (Figure 56). Le filtre F4, le plus efficace de tous, a permis une accumulation de 0,9 g P.kg<sup>-1</sup> matériau.

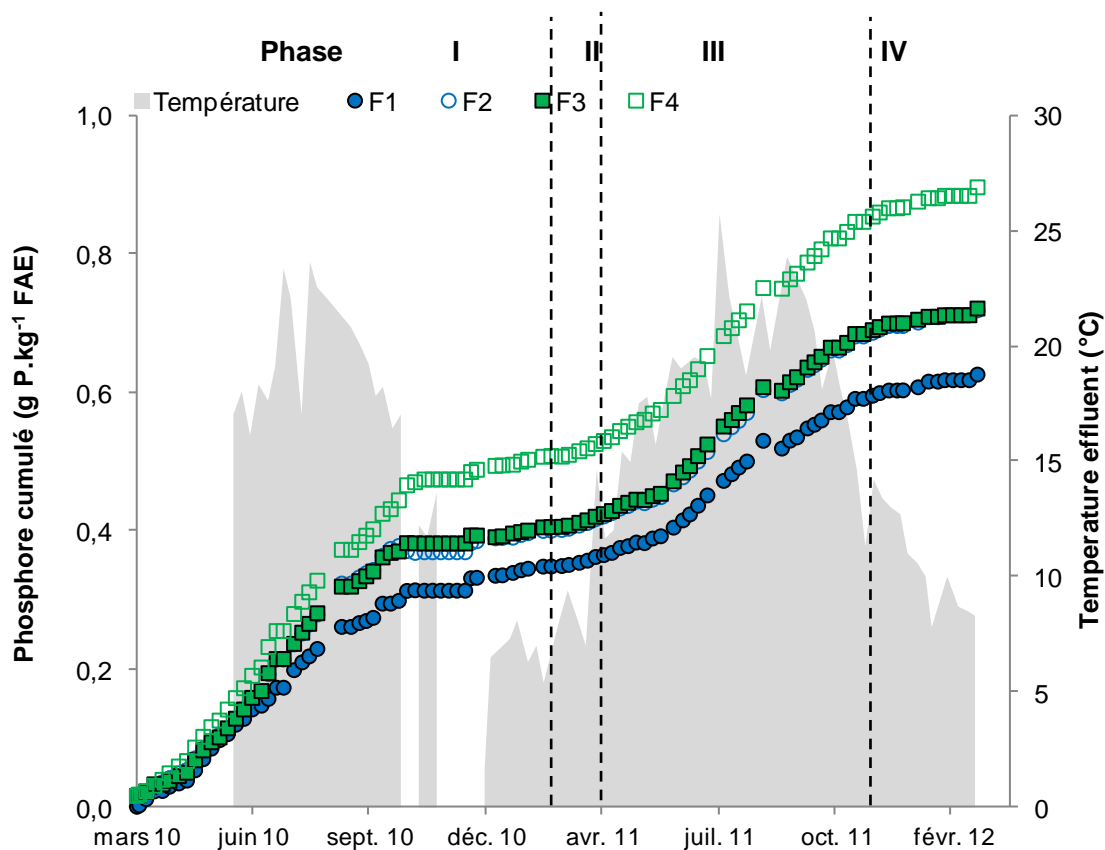


Figure 56: Phosphore cumulé au sein des filtres réactifs en fonction du temps, du temps de séjour et de la température

Le Tableau 28 présente les rendements d'élimination en  $P_{TOT}$  des filtres réactifs en fonction des phases d'expérimentation. Le rendement d'élimination moyen du filtre F4 est de 69 % sur deux années. Avec une augmentation du temps de séjour à 48 h en phase hivernale (phases II et IV), l'élimination en phosphore a été optimisée à 58 % et 62 % respectivement. Sans l'augmentation du temps de séjour, le rendement d'élimination en  $P_{TOT}$  ne dépasse pas 40 % en hiver.

Tableau 28: Rendements moyens d'élimination en phosphore total au cours des différentes phases du suivi des filtres réactifs.

| Etape | n  | F1      | F2      | F3      | F4      |
|-------|----|---------|---------|---------|---------|
| I     | 32 | 44 ± 26 | 61 ± 36 | 61 ± 33 | 73 ± 29 |
| II    | 15 | 41 ± 25 | 52 ± 32 | 49 ± 27 | 58 ± 33 |
| III   | 21 | 32 ± 23 | 56 ± 26 | 56 ± 26 | 72 ± 21 |
| IV    | 7  | 39 ± 16 | 47 ± 21 | 50 ± 16 | 62 ± 16 |
| Total | 75 | 39 ± 24 | 57 ± 32 | 56 ± 29 | 69 ± 26 |

### 3.3.3 Performances hydrauliques du filtre F4

Etant donné les résultats obtenus précédemment lors du suivi des performances épuratoires, le développement de la partie sur les performances hydrauliques est réalisé uniquement sur le filtre le plus efficace, à savoir le filtre réactif F4 garni du laitier FAE2 d'une granulométrie 10-14 mm.

#### 3.3.3.1 Evolution du temps de séjour

Le temps de séjour mesuré dans le filtre réactif F4 augmente au cours du temps (*Tableau 29*). Le pourcentage de traceur récupéré est faible, de l'ordre de 50 % au démarrage et après 8 mois de fonctionnement, puis de 76 % à 19 mois de fonctionnement. L'efficacité hydraulique est supérieure à 70 % la première année d'alimentation et dépasse 100 % à 19 mois.

**Tableau 29: synthèse des résultats de DTS et du modèle RCPA pour le filtre réactif F4**

| Paramètres               | Forme     | Unité | F4   |      |      |
|--------------------------|-----------|-------|------|------|------|
|                          |           | mois  | 0    | 8    | 19   |
| Temps de passage         | $\tau$    | h     |      | 24   |      |
| Temps de séjour          | $t_s$     | h     | 29   | 30   | 40   |
| Pic de sortie du traceur | $t_{max}$ | h     | 19   | 18   | 28   |
| Traceur récupéré         | -         | %     | 56   | 52   | 76   |
| Efficacité hydraulique   | -         | %     | 79   | 75   | 117  |
| Durée du traçage         | $\Theta$  | -     | 3    | 4    | 4    |
| Modèle RCPA              |           |       |      |      |      |
| Temps de séjour          | $\tau$    | h     | 27   | 24   | 40   |
| Nombre de réacteurs      | $N_{TIS}$ | -     | 3    | 4    | 4    |
| $R^2$                    | -         | -     | 0,98 | 0,96 | 0,98 |

### 3.3.3.2 Modélisation

Le modèle RCPA permet d'ajuster correctement les données expérimentales (*Figure 57*). En effet, le coefficient de corrélation de Pearson est toujours supérieur à 0,96 (*Tableau 29*). Au cours de l'expérience, le nombre de RPA en série a été quasi constant et égal à 4.

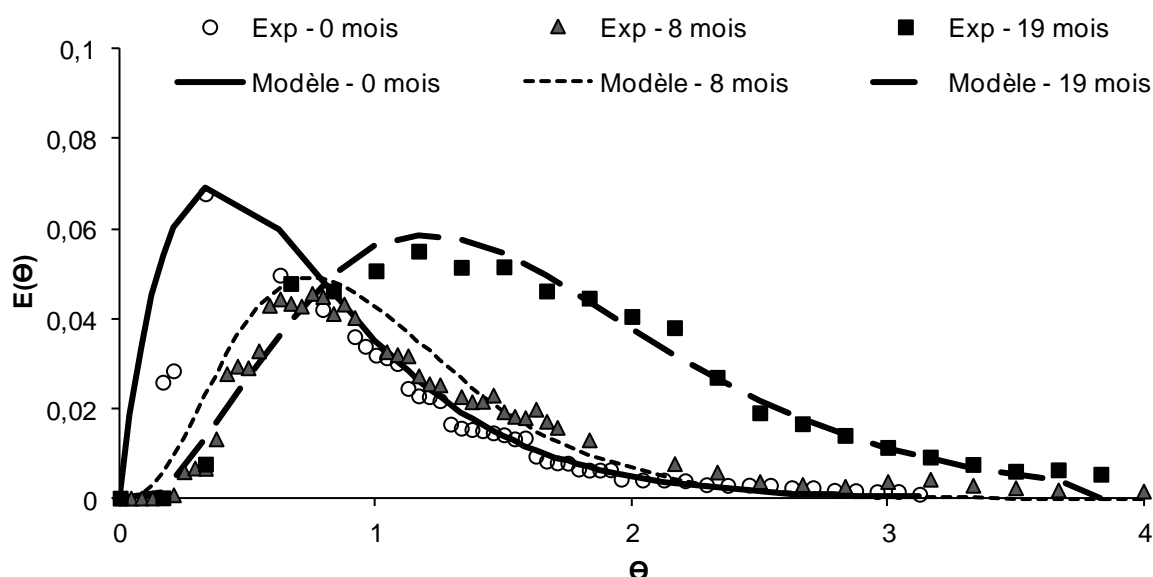


Figure 57: Modélisation du filtre réactif F4 avec le modèle hydraulique RCPA au cours du temps

### 3.3.4 Cinétique d'élimination du phosphore

Le modèle PkC\* a été utilisé pour modéliser l'élimination du phosphore avec le laitier FAE2 au sein du filtre réactif F4 pour des temps de séjour de 24 et 48 h (*Figure 58*). La valeur de  $P_{TIS}$  est égale à 3, valeur basée sur le modèle RCPA utilisé précédemment en considérant  $P_{TIS} < N_{TIS}$ . Les paramètres d'ajustement du modèle retenus sont les suivants :

- $\Theta_c = 1,15$
- $k_{20} = 45 \text{ m.an}^{-1}$ .

Globalement, le modèle PkC\* fournit une réponse satisfaisante des valeurs expérimentales avec un coefficient de corrélation de Pearson supérieur à 0,6 pour les phases I à III (enlèvement de 2 points aberrants en Mai 2011 lors du changement de temps de séjour). Toutefois, ce coefficient de corrélation diminue lors de la phase IV. Ce résultat démontre qu'il est nécessaire de prendre en compte un paramètre supplémentaire dans le modèle PkC\* et plus précisément la diminution de la teneur en calcium du laitier FAE dans le filtre réactif F4.

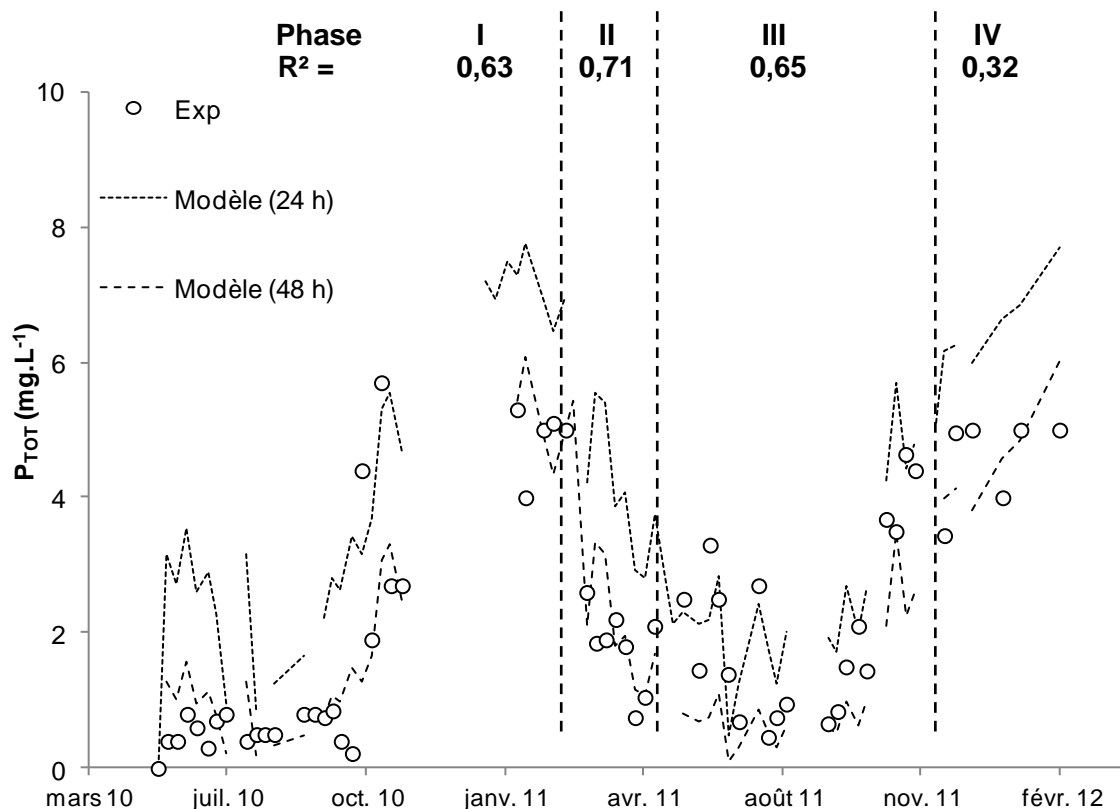


Figure 58 : Cinétique d'élimination du phosphore total avec le modèle PkC\*

Par conséquent, le modèle PkC\* peut être utilisé pour prédire le rendement en  $P_{TOT}$  du filtre réactif F4 et la charge phosphorée éliminée annuelle en fonction du temps de séjour (Figure 59). Sur la base d'une concentration en entrée d'un filtre réactif de  $10 \text{ mg } P_{TOT}.L^{-1}$  et un design similaire au filtre réactif F4 (ratio L/l/H), un temps de séjour annuel de 24 h permet une élimination moyenne en  $P_{TOT}$  de 57 % ou  $142,9 \text{ g } P_{TOT}.m^{-2}.an^{-1}$  éliminé, un temps de séjour de 48 h une élimination de 75 % et un temps de séjour de 72 h une élimination de 82 %. Un temps de séjour annuel maximal de 72 h est acceptable, après quoi le coût d'investissement d'un tel système augmente considérablement. Au delà, si l'on augmente le temps de séjour d'une journée, l'élimination en  $P_{TOT}$  sera incrémentée de 2 à 5 % par jour de contact supplémentaire.



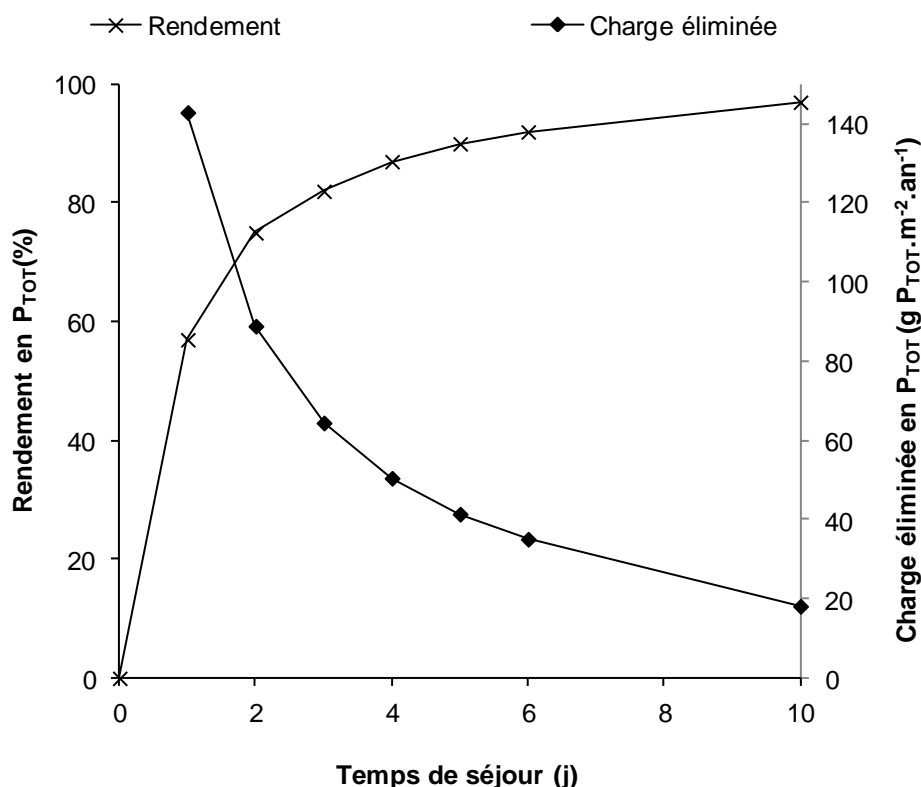


Figure 59 : Rendement d'élimination et charge éliminée en phosphore total en fonction du temps de séjour

### 3.3.5 Mécanismes épuratoires

Un composé de fer riche en phosphore a été visualisé par MEB en surface des oxyhydroxydes de fer du laitier FAE2 (*Figure 60B*) pouvant être qualifié de « nodule ». Les analyses EDX et DRX ont confirmé la présence d'oxygène, phosphore, calcium, fer sous forme amorphe. A titre comparatif entre les analyses EDX de la *Figure 60B* et *60C*, la quantité de phosphore accumulée est plus importante sur les « nodules » qu'à la surface du laitier.

Bien que les analyses EDX montrent une quantité de phosphore plus importante sur les « nodules », il convient de rester prudent quant à l'interprétation des résultats. En effet, cette analyse est très sélective et bien que le « nodule » puisse être analysé séparément, l'analyse surfacique du laitier FAE reste très délicate (prise en compte de la composition de la surface souvent hétérogène).

Dans cette étude, les mécanismes d'adsorption/précipitation/cristallisation du P-Ca n'ont cependant pas été démontrés par EDX ni par DRX. Pourtant, la dépendance de l'élimination en phosphore avec l'élévation du pH de sortie du filtre réactif témoigne de l'élimination du phosphore avec le calcium.

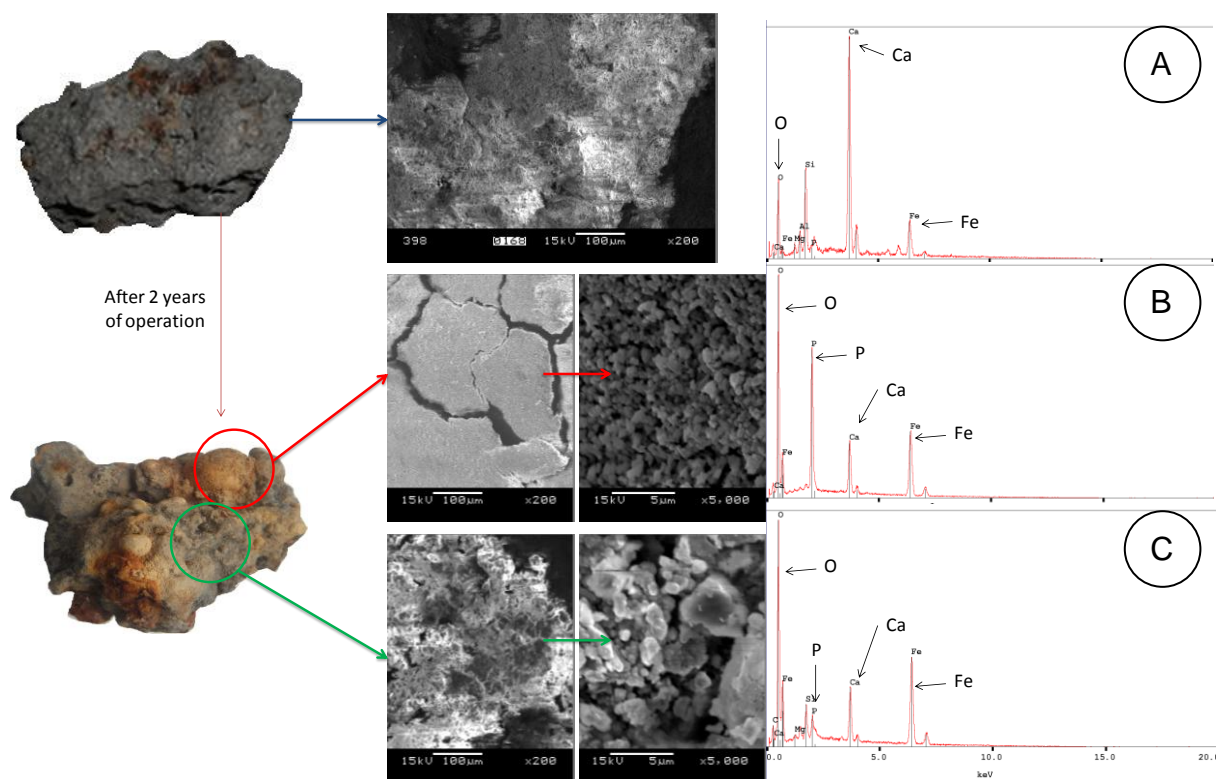


Figure 60: Images macroscopique, analyses MEB et EDX du laitier brut (A), du nodule (B) et de la surface du laitier FAE2 (C) du filtre réactif F4

## 4 DISCUSSION

### 4.1 Matériaux réactifs

Les laitiers FAE de notre étude sont caractérisés par une teneur élevée en calcium, fer et silice. Cependant, une différence de composition chimique de 8,9 % en CaO et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (masse/masse) a été observée entre les laitiers FAE1 et FAE2. En effet, des paramètres liés à l'élaboration de l'acier peuvent entraîner une variabilité de la composition chimique des coproduits industriels générés, en l'occurrence les laitiers FAE. Les trois paramètres principaux retenus sont :

- (i) La matière première utilisée (ferrailles de recyclage),
- (ii) L'opérateur du site industriel (addition de chaux),
- (iii) Le dé-ferraillage magnétique/électromagnétique en fin de process.

Pour éviter une forte hétérogénéité de la composition chimique de la production en laitier, une approche dite « processus » commence à être mise en place au sein des industries sidérurgiques françaises. L'objectif vise à assurer un contrôle de la qualité des laitiers (ISO 9001-2008) en vue de leur revalorisation (Viez, 2009).

Par ailleurs, une synthèse des compositions chimiques des laitiers utilisés à travers le monde pour le traitement du phosphore des eaux usées domestiques est présentée dans le *Tableau 30*. Le laitier FAE utilisé dans notre étude possède une teneur en CaO et en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bien supérieure au laitier « melter ». En effet, les éléments chimiques principaux du laitier « melter » sont le titane, calcium, aluminium et silice. L'utilisation de titanomagnétite (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, provenant d'une roche volcanique) en tant que matière première explique la teneur élevée en TiO<sub>2</sub> de 35,3 % (m/m) (Bourke, 2005).

Alors que Drizo *et al.* (2006) et Vohla *et al.* (2011) ont souligné l'importance de la teneur en calcium des matériaux réactifs, Pratt *et al.* (2010) ont mis en évidence l'effet majoritaire du fer sur l'élimination du phosphore avec un laitier « melter ». Les résultats de la composition chimique, qui démontrent la présence majoritaire de calcium et de fer dans les laitiers FAE1 et FAE2, nous confortent dans le choix d'utiliser ce coproduit industriel pour piéger le phosphore présent dans les eaux usées domestiques.

**Tableau 30: Composition chimique et caractéristiques physiques des laitiers "melter" (Shilton *et al.*, 2006) et du laitier FAE du Canada (Drizo *et al.*, 2006)**

|   | Composition chimique (masse/masse) |                                |                  |                  |                                |      | Granulométrie | $\rho$             |
|---|------------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------|---------------|--------------------|
|   | CaO                                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | min-max (mm)  | kg.m <sup>-3</sup> |
| <b>Laitier "melter" (Glenbrook, Nouvelle Zélande) - (Shilton <i>et al.</i>, 2006)</b> | 15.9                               | 2.6                            | 12.4             | 35.3             | 18.3                           | 13.4 | 10 - 20       | 1.37               |
| <b>Laitier FAE (Contrecoeur, Canada) - (Drizo <i>et al.</i>, 2006)</b>                | 30.4                               | 34.7                           | 13.7             | -                | 4.7                            | 13.1 | 2,5 - 10      | -                  |

En outre, l'ordre de grandeur de la densité mesurée du laitier FAE2 10-14 mm est comparable à d'autres laitiers FAE d'une granulométrie 4-20 mm (Manso *et al.*, 2006). Notons que la masse volumique plus importante pour le laitier FAE2 est liée à sa teneur en fer. Cet élément chimique, à l'état pur, est le plus lourd élément du matériau avec une masse volumique de 7,8 g.cm<sup>-3</sup>. Logiquement, la masse volumique d'un laitier FAE a alors une masse volumique plus élevée qu'un laitier « melter ». Le coefficient d'uniformité des laitiers FAE est inférieur à 4. De ce fait, l'emploi des laitiers de notre étude dans un filtre réactif permettra de minimiser les dysfonctionnements hydrauliques tels que les courts-circuits ou chemins préférentiels.

## 4.2 Echelle laboratoire

### 4.2.1 Capacité d'accumulation en phosphore

Notre étude démontre que FAE1 et FAE2 disposent d'une capacité d'accumulation en phosphore comparable à d'autres études menées en colonne (Drizo *et al.*, 2002 ; Comeau *et al.*, 2006 ; Claveau-Mallet *et al.*, 2012). La capacité d'accumulation en phosphore des colonnes est comprise entre 4,1 et 4,7 g P.kg<sup>-1</sup> matériau après 21 mois d'expérimentation. La saturation du laitier FAE du Canada est observée dès 3,65 g P.kg<sup>-1</sup> matériau (Drizo *et al.*, 2002) avec un temps de séjour dans la colonne de 24 h. Par contre, la concentration d'entrée en phosphore de 350-400 mg P.L<sup>-1</sup> (jusqu'à 16 fois supérieure à notre étude) et les propriétés physico chimiques du matériau ont certainement conduit à cette différence d'accumulation en phosphore. En effet, la concentration en phosphore de l'effluent d'entrée conditionne en partie les mécanismes réactionnels P-Ca (HAP, OCP, TCP, DCP, etc) et/ou P-Fe et donc la capacité d'accumulation en phosphore du matériau réactif (Molle, 2005).

La granulométrie 4-10 mm du laitier FAE1 possède une surface d'échange plus élevée que le laitier FAE2 utilisé dans les autres colonnes. De ce fait, la réactivité de FAE1 a été caractérisée par un pH plus élevé (*Figure 41*) et un relargage d'ions calcium plus important (*Figure 42*) (Comeau *et al.*, 2006) par rapport à FAE2. La capacité d'accumulation du matériau FAE1 est la plus élevée au terme du suivi expérimental et atteint 4,7 g P.kg<sup>-1</sup> de matériau sans que la concentration de sortie ne dépasse 2 mg P<sub>RD</sub>.L<sup>-1</sup>. Dans des conditions opératoires similaires, selon Claveau-Mallet *et al.* (2012), le laitier FAE du Canada 5-10 mm accumule au minimum 6,2 g P. kg<sup>-1</sup> de matériau. Même à ce niveau d'accumulation, environ 1,3 fois supérieure à notre étude, aucune augmentation de la concentration en phosphore à la sortie de la colonne n'a été observée. Il semble également important d'évoquer la concentration en calcium de l'effluent synthétique 3 fois supérieure à notre étude (151 mg Ca.L<sup>-1</sup>), qui contribue très probablement à optimiser le traitement du phosphore.

Dans notre étude, la capacité d'accumulation maximale en phosphore du laitier FAE n'a pas pu être déterminée car dans les conditions opérées de l'étude (effluent synthétique puis effluent réel, temps de passage théorique de 24 h), le temps d'expérimentation a été trop court. Néanmoins, il pourra être retenu une capacité d'accumulation d'environ 4 g P.kg<sup>-1</sup> de matériau avant un dépassement de 2 mg P<sub>RD</sub>.L<sup>-1</sup> en sortie de colonne (excepté pour C1) (*Figure 43*) suite à l'apport en effluent réel. Nos résultats obtenus soulignent toutefois la forte

capacité du laitier FAE à capter le phosphore d'un effluent synthétique mais montrent ses limites face à l'apport d'un effluent réel.

#### 4.2.2 Effet de la nature de l'effluent traité

Nos résultats montrent que ce dépassement de la valeur seuil de  $2 \text{ mg P}_{\text{RD}}.\text{L}^{-1}$  apparaît à la suite de l'alimentation en effluent réel (phase II). Bien que cet effluent ait été prélevé en sortie d'un premier étage d'un FPR, des différences sur la composition chimique avec l'effluent synthétique existent. L'effluent réel possède une concentration moyenne en calcium de  $140 \pm 6 \text{ mg Ca.L}^{-1}$ , en MES de  $30 \pm 10 \text{ mg.L}^{-1}$  et supérieure à  $125 \text{ mg DCO.L}^{-1}$ . Or, la concentration en calcium de l'effluent synthétique est seulement de  $53 \pm 7 \text{ mg Ca.L}^{-1}$  et celles en MES et DCO inférieures à la limite de quantification.

A l'issue de la phase I, le rendement d'élimination en phosphore dans le premier quart de la colonne était de 30 %. Or, lors de la phase II, il est observé environ 75 % de l'élimination du phosphore dans cette partie de la colonne (*Figure 47*). Compte tenu de cette observation, il convient de mentionner le rôle majeur de la source de calcium de l'effluent d'entrée (trois fois supérieure dans le cas de l'effluent réel par rapport à l'effluent synthétique) concernant l'utilisation d'un laitier FAE dans un filtre réactif. Cette constatation a été également reportée avec l'emploi d'apatite comme matériau réactif (Molle *et al.*, 2005) : les cinétiques d'élimination en phosphore augmentent avec l'augmentation de la concentration en calcium. L'épuisement de la source de calcium potentiellement relargable par le laitier FAE semble donc être à l'origine de la baisse des performances épuratoires (Agyei *et al.*, 2002). D'ailleurs, le modèle conceptuel établi par Claveau-Mallet *et al.* (2012) le confirme et prend en compte une constante cinétique liée à la dissolution du calcium du laitier FAE et de la concentration en calcium de l'effluent à traiter. En résumé, l'élimination du phosphore n'est pas uniquement limitée par la saturation en phosphore du matériau (quoique limitée par le volume de vide) mais bien par la source de calcium disponible provenant du laitier FAE et de l'effluent à traiter.

Lors de la phase III, la limitation des interactions physico-chimiques entre le laitier FAE et l'effluent à traiter se traduit par une diminution du pH et une stabilisation du calcium cumulé au sein des colonnes. En fait, le laitier FAE subit un phénomène de colmatage par accumulation de solides à sa surface. De plus, la matière organique ralentit les processus physico-chimiques entre le laitier et le phosphore par la formation d'un biofilm (Weber *et al.*,

2007 ; Chazarenc *et al.*, 2010). Par conséquent, le relargage du calcium et des ions hydroxydes provenant du laitier est limité d'une part, et la concentration en calcium de l'effluent d'entrée devenue insuffisante d'autre part, ne permet pas d'éliminer efficacement le phosphore.

### 4.2.3 Influence du mélange des matériaux

Cette étude souligne que la diminution du pH, la quantité de calcium cumulé dans les colonnes et les rendements d'élimination en phosphore sont liés premièrement à la granulométrie du laitier FAE. Comme expliqué précédemment, le laitier FAE1 est plus réactif que FAE2 ce qui entraîne une meilleure élimination du phosphore. Deuxièmement, si les matériaux utilisés en mélange tels que le gravier siliceux, le calcaire sont inertes vis-à-vis du traitement du phosphore (par rapport au laitier FAE) comme il semble être le cas dans notre étude, plus la quantité de laitier mise en œuvre est importante, plus le pH restera élevé et l'élimination du phosphore sera d'autant plus importante à long terme. La dissolution des ions calcium (*Chapitre III 4.2.2*) et hydroxydes de la chaux (pH alcalin), relargués en très grande majorité par le laitier FAE, favorise les mécanismes réactionnels P-Ca pour éliminer le phosphore (Agyei *et al.*, 2002 ; Chazarenc *et al.*, 2008 ; Vohla *et al.*, 2011). En effet, nos résultats sont en accord avec ce qui a été précédemment reporté dans la littérature et confirme que l'ajout de calcaire ne permet pas d'augmenter les performances d'élimination en phosphore (Baker *et al.*, 1998 ; Drizo *et al.*, 2006), ni le gravier siliceux. De même, l'ajout de coquilles d'huîtres avec le laitier FAE ne permet pas de décrire clairement une augmentation de l'élimination en phosphore, les résultats obtenus sur ce matériau pur montrent des rendements d'élimination de 30 %, bien inférieurs à ce qui est reporté par Seo *et al.* (2005). Ces faibles capacités d'élimination en phosphore sont probablement dues à la forme du calcium présent dans le matériau,  $\text{CaCO}_3$  étant moins réactif que  $\text{CaO}$  (Johansson, 1999a)

D'après la *Figure 47*, la diminution des rendements en phosphore est observée à partir d'un pH de sortie d'environ 9. La dépendance d'un pH supérieur à 9 avec l'élimination du phosphore via la précipitation de P-Ca est également démontrée par plusieurs auteurs (Drizo *et al.*, 2006 ; Vohla *et al.*, 2011 ; Claveau-Mallet *et al.*, 2012).

D'une manière générale, l'ajout de matériau ne permet pas de réduire le pH de sortie et atteindre la norme de rejet fixée à 8,5 tout en conservant des performances épuratoires élevées. Une diminution de la quantité de laitier FAE peut être une solution envisagée pour réduire le pH de sortie des colonnes, bien que très difficilement réalisable au démarrage de

l'installation de part la nature chimique du matériau (présence de CaO). De toute évidence, une augmentation de la concentration en phosphore en sortie de colonne aura lieu sur un temps plus court (Chazarenc *et al.*, 2010).

Le relargage d'un précipité de P-Ca n'a pas eu lieu en sortie des colonnes en raison d'une alimentation en flux ascendant et d'un temps de séjour assez long de 24 h. En effet, le régime laminaire a mené à une sédimentation des particules dans le bas de la colonne (Claveau-Mallet *et al.*, 2012).

#### **4.2.4 Effet de l'accumulation en phosphore sur le comportement hydraulique**

Nos résultats montrent une augmentation du temps de séjour après deux mois d'expérimentation. La formation d'un précipité de carbonate de calcium et P-Ca, la cimentation du matériau et le phénomène diffusionnel à travers le biofilm formé à l'issue de la phase II peuvent expliquer un temps de séjour expérimental supérieur au temps de passage théorique.

Un pic de court-circuit n'a jamais été observé. De plus, des chemins préférentiels ne peuvent en aucun cas expliquer cette évolution du temps de séjour. Si des chemins préférentiels étaient présents dans les colonnes, le temps de séjour expérimental serait inférieur au temps de passage théorique (Drizo *et al.*, 2000).

Par ailleurs, des études sur les performances hydrauliques de dispositifs à flux saturés garni de coquillages (Drizo *et al.*, 2000) et de Filtralite-P<sup>TM</sup> (Suliman *et al.*, 2006) alimentés en effluent synthétique riche en phosphore montrent des résultats similaires à notre étude. Bien que la Filtralite-P<sup>TM</sup> soit un matériau utilisé pour le traitement du phosphore des eaux usées domestiques avec la formation d'un précipité P-Ca (Adám *et al.*, 2007), l'augmentation du temps de séjour est assimilée au développement d'un biofilm dans l'étude de Suliman *et al.* (2006). L'hypothèse développée est une diminution de la perméabilité qui réduit l'efficacité des chemins préférentiels et augmente le temps de séjour. Dans notre cas, la diffusion du traceur dans le précipité P-Ca formé, suivie de sa rediffusion dans la phase liquide, a pu avoir lieu, causant un allongement de la traînée de la DTS (Rozzi *et Massone*, 1995).

L'hypothèse d'une affinité possible du lithium avec le milieu réactionnel est possible. La totalité du traceur a bien été récupérée en sortie mais la confrontation des courbes du traçage



couplé de fluorescéine-LiCl (*Figure 45*) démontre une allure des courbes différentes au cours de la manipulation. En effet, la traînée de la courbe de lithium indique un phénomène de diffusion au sein de la colonne contrairement à celle présentée pour la fluorescéine. Le diamètre ionique du lithium (13,6 nm) 25 fois plus élevé que le diamètre moléculaire de la fluorescéine (0,55 nm) pourrait être à l'origine de ce phénomène.

Par ailleurs, l'aplatissement et l'abaissement des courbes dans le temps indiquent un ralentissement du flux et une concentration en sortie diminuée. La cimentation du matériau créant des zones mortes vis-à-vis de l'écoulement et la formation du précipité de carbonate de calcium et P-Ca traduisent des échanges plus lents entre l'effluent à traiter et le laitier FAE. L'augmentation du nombre de RPA en série caractérise un écoulement de plus en plus convectif se rapprochant d'un écoulement piston après 2 mois de fonctionnement.

Pour résumer, le temps de séjour plus long par rapport au temps de passage permet alors d'améliorer les performances épuratoires (Suliman *et al.*, 2006) en phosphore des colonnes garnies de laitier FAE.

### **4.3 Echelle pilote**

#### **4.3.1 Influence de la température**

Une corrélation  $R^2 = 0,62$  est obtenue pour le filtre réactif F4 entre l'effet de la température et les rendements en phosphore total (*Figure 55*). Au-dessus d'une température de 15 °C, les performances d'élimination en phosphore semblent être optimales. Conjointement, la nitrification poussée dans le filtre à sable en amont des filtres réactifs (également liée à l'augmentation de température) favorise la dissolution de la surface du laitier composée de chaux vive. Par conséquent, le relargage d'ions calcium et hydroxyde se caractérise dans notre cas par une élévation de pH, responsable de l'élimination du phosphore par le biais des mécanismes P-Ca (*Figure 50*).

L'effet de la température a clairement été identifié par d'autres auteurs dans le cadre d'études avec des laitiers (Shilton *et al.*, 2006 ; Bird *et al.*, 2010 ; Johansson, 2010) et également avec de l'apatite (Harouiya *et al.*, 2008) à échelle pilote et à pleine échelle. Ce dernier auteur souligne que la diminution de la cinétique de précipitation du P-Ca est liée à la solubilité de l'apatite en fonction de la température. En outre, des essais batch réalisés avec de l'HAP et de l'acide phosphorique ont démontré la diminution de la solubilité de l'HAP avec



l'augmentation de la température (de 5 à 37 °C) avec des rendements d'élimination en phosphore maximum à 16 °C (McDowell *et al.*, 1977).

En revanche, l'augmentation du temps de séjour permet de contrer la diminution des températures au cours de la période hivernale. En effet, un temps de contact plus long entre le laitier FAE et l'effluent à traiter riche en phosphore permet d'optimiser l'élimination du phosphore au sein des filtres réactifs. Une autre solution pour éviter le problème lié aux faibles températures consisterait à isoler la surface (Bird *et al.*, 2010) ou à enterrer le filtre réactif.

#### 4.3.2 Performances épuratoires annuelle

D'une part, la concentration en MES en sortie des filtres réactifs n'a jamais dépassé la valeur limite réglementaire de 35 mg.L<sup>-1</sup>. Plusieurs études ont reporté également une élimination des MES de 65 % à 97 % au sein de filtres réactifs (Bourke, 2005 ; Weber *et al.*, 2007; Bird *et al.*, 2010), en accord avec notre étude.

Suite à l'identification de l'influence de la température sur les performances épuratoires en phosphore des filtres réactifs, la gestion du temps de séjour au cours de l'étude a permis d'obtenir une concentration moyenne annuelle de  $2,9 \pm 1,3$  mg P<sub>TOT</sub>.L<sup>-1</sup> en sortie du filtre réactif F4. Pour les mêmes raisons que l'étude menée en colonne, la granulométrie du laitier FAE utilisée et la quantité de calcium cumulée (*Figure 53*) sont à l'origine des meilleures performances épuratoires pour le filtre réactif F4.

Avec une accumulation maximale de 0,9 g P<sub>TOT</sub>.kg<sup>-1</sup> de matériau pour le filtre F4, nos résultats sont légèrement inférieurs à l'étude de Shilton *et al.*, (2006) qui présente une accumulation de 1,2 g P<sub>TOT</sub>.kg<sup>-1</sup> de matériau. Il convient tout de même de préciser que les résultats de notre étude constituent uniquement les deux premières années du suivi expérimental. A ce jour, la saturation et le colmatage n'ont pas été observés. En outre, le temps de séjour appliqué sur le filtre réactif néo-zélandais est 1.5 à 3 fois supérieur à notre étude ce qui rend difficile la comparaison.

Nos résultats sont néanmoins comparables avec les études de Weber *et al.* (2007) et Bird *et al.* (2010) menées sur des laitiers du Canada dont la granulométrie est inférieure à 20 mm. Sur une période d'expérimentation de 9 mois, le temps de séjour employé est compris entre 18h et 24h. Les rendements d'élimination rapportés sur ces études sont de  $75 \pm 1$  % avec une

accumulation en phosphore comprise entre 1,1 et 1,7 g P<sub>TOT</sub>.kg<sup>-1</sup> de matériau. Dans ces études, il n'est pas indiqué une diminution des performances épuratoires après la période d'expérimentation. Pourtant, d'après les graphiques, il semblerait que ce soit le cas.

#### 4.3.3 Revalorisation du laitier saturé en phosphore

L'étude de la revalorisation du laitier FAE2 en technique routière (*Annexe 11*) est en accord avec une utilisation en usage routier non revêtu ou non-recouvert du type couche de roulement, sous couche de chaussée ou d'accotement, système drainant, remblai (Chateau *et al.*, 2011). D'une part, les caractéristiques mécaniques du laitier FAE2 (Los Angeles = fragmentation par chocs ; Micro Deval = usure) sont inchangées avant et après utilisation dans un filtre réactif. Celles-ci sont semblables aux valeurs des matériaux généralement utilisés en structure routière selon la norme XP P 18-545 (2004) (*Tableau 31*). Les laitiers FAE s'avèrent être d'excellents matériaux d'un point de vue mécanique et comparable aux matériaux les plus performants du marché français (Rayssac *et al.*, 2009). D'autre part, les tests de lixiviation sont largement conformes aux valeurs limites associée à la caractérisation environnementale d'une structure routière. De plus, les tests réalisés répondent au seuil d'acceptation des déchets inertes de classe III.

Tableau 31 : Caractéristiques mécaniques du laitier FAE2 et du fournisseur

|                                  | Avant utilisation | Après utilisation | Fournisseur       | Norme<br>XP P 18-545 (2004) |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|
| <b>Los Angeles</b>               | 13                | 13                | 19                | < 35                        |
| <b>Micro Deval</b>               | 6                 | 6                 | 11                | < 25                        |
| <b>Potentiel d'expansion (%)</b> | -                 | 0,04              | pas de gonflement | -                           |

L'emploi des laitiers FAE en usage routier recouvert est conditionné par la stabilité volumique qui risquerait de dégrader les chaussées par gonflement après plusieurs mois voire plusieurs années après leur mise en place. Les laitiers FAE peuvent effectivement subir l'hydratation expansive de la chaux et de la magnésie mais leur potentiel d'expansion volumique est inférieur (0,04 %) aux valeurs limites réglementaires de 5 % et 3,5 %, respectivement pour les couches d'assises et de roulement (Motz *et al.*, 2009). Néanmoins, ce critère doit être validé par des essais de caractérisation environnementale complémentaires du guide SETRA (Chateau *et al.*, 2011).

## 4.4 Confrontation de l'échelle laboratoire et de l'échelle pilote

### 4.4.1 pH et calcium

Les évolutions du pH et du calcium au cours du temps sur les dispositifs expérimentaux sont associés à la dissolution de la chaux (CaO) présente sur le laitier FAE. Des similarités existent sur l'évolution du pH mais des différences sont observées sur le paramètre calcium.

Premièrement, des valeurs de pH supérieures à 8,5 en sortie des dispositifs favorisent la déphosphatation des effluents (*Figure 61*). Néanmoins, l'utilisation de laitiers FAE à l'échelle pilote entraîne une élévation de pH limitée par rapport aux colonnes de laboratoire. Bien que le pH en sortie de F4 ait été de 9,1 au cours de la phase I, le pH tend à diminuer au cours du temps vers des valeurs comprises entre 8,5 et 9.

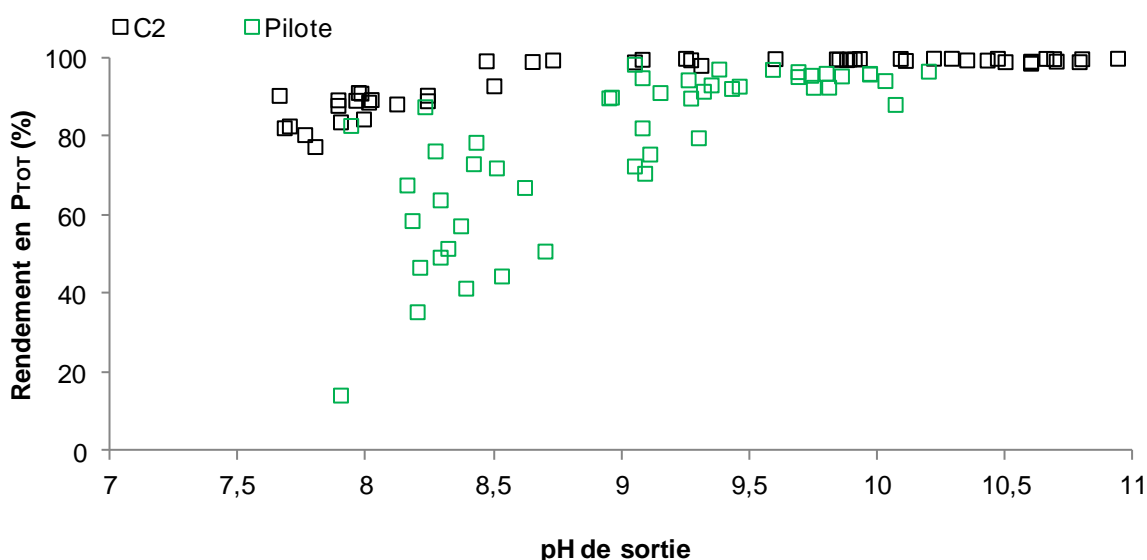


Figure 61: Rendement en phosphore total en fonction du pH de sortie pour la colonne C2 et le filtre réactif F4

Cette élévation de pH, relative à la précipitation P-Ca en sortie des filtres réactifs garnies de laitier FAE, a également été rapportée dans la littérature (Weber *et al.*, 2007 ; Bird *et al.*, 2010). En revanche, l'utilisation d'un laitier « melter » ne montre pas d'élévation de pH à la sortie du filtre réactif (Bourke, 2005), ce qui peut être certainement lié avec le procédé de fabrication et à la forme de calcium incluse dans le matériau. Pour tamponner l'augmentation de pH, certains auteurs proposent l'utilisation de méthodes telles que l'aération (Vohla *et al.*, 2011) ou l'injection de CO<sub>2</sub> (Claveau-Mallet *et al.*, 2012). L'utilisation d'un bassin tampon en sortie du filtre réactif permettant la diminution du pH grâce à la diffusion du CO<sub>2</sub> atmosphérique est aussi envisagée. Des investigations supplémentaires doivent alors être réalisées sur le temps de séjour nécessaire dans cet ouvrage pour répondre à la norme de rejet

française. La dilution a également été évoquée (Vohla *et al.*, 2011) mais, si elle est réalisée par l'effluent d'entrée, elle entraînera nécessairement une augmentation de la concentration en phosphore.

Deuxièmement, un comportement différent a été observé sur le calcium entre les dispositifs expérimentaux. En effet, la consommation du calcium ( $C_{\text{accumulé}} > 0 \text{ g Ca.kg}^{-1}$ ) présent dans l'effluent d'entrée a lieu dans les colonnes et un relargage du calcium ( $C_{\text{accumulé}} < 0 \text{ Ca.kg}^{-1}$ ) dans les filtres réactifs. La dissolution de la chaux présente à la surface du laitier FAE dans les filtres réactifs peut être limitée par les facteurs suivants : la diffusion du  $\text{CO}_2$  atmosphérique dans le milieu réactionnel, la concentration en bicarbonates de l'eau à traiter, la concentration en matière particulaire et organique.

Pour récapituler, le degré d'importance du mécanisme de P-Ca est différent entre les dispositifs expérimentaux. De plus, les mécanismes d'élimination P-Fe n'ont pas été mis en évidence alors que Pratt *et al.* (2010) l'ont souligné dans leur étude sur les laitiers « melter ».

#### 4.4.2 Mécanismes épuratoires

Les mécanismes d'élimination du phosphore avec le laitier FAE2 sont différents entre l'échelle laboratoire et pilote. En effet, les mécanismes réactionnels semblent être majoritairement liés au calcium à l'échelle laboratoire tandis qu'à l'échelle pilote la contribution du calcium et du fer est observée (Figure 62).

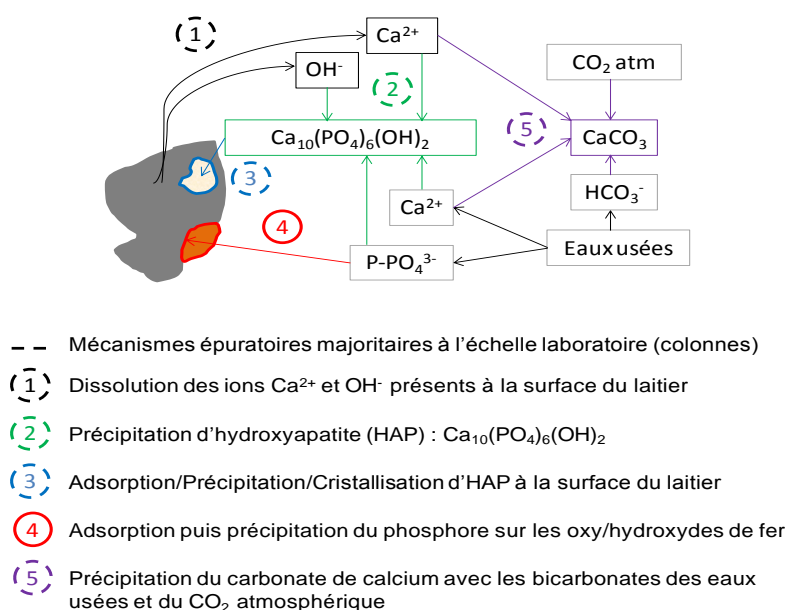


Figure 62: Hypothèses sur les mécanismes réactionnels d'élimination du phosphore (adapté de Chazarenc *et al.*, 2010)

D'une part, l'étude à échelle laboratoire montre la formation d'HAP, précipité P-Ca thermodynamiquement le plus stable (Valsami-Jones, 2001 ; Agyei *et al.*, 2002; Molle, 2003; Kim *et al.*, 2006; Cabanes, 2006 ; Drizo *et al.*, 2006 ; Claveau-Mallet *et al.*, 2012). Une phase préliminaire d'adsorption spécifique P-Ca par échange de ligands a certainement eu lieu mais n'a pas été identifiée. En outre, des cristaux visibles à l'œil nu sous formes amorphes, apparaissent à la surface des laitiers (*Figure 48B*). Ceci n'a jamais été mis en évidence sur une précédente étude. Les cristaux sont localisés sur la partie du laitier non recouverte de poudre blanche. Des volumes morts ont certainement été créés suite à la cimentation du laitier FAE2 observée lors du démantèlement de la colonne C5. Un long temps de contact entre le matériau et l'effluent riche en phosphore dans des cavités fermées de la colonne a certainement permis la nucléation hétérogène de cristaux de P-Ca. Néanmoins, la distinction des différentes phases d'adsorption/précipitation/cristallisation n'a pas été possible.

Par ailleurs, l'influence de la température sur les performances épuratoires en phosphore démontre l'existence d'interactions physico-chimiques P-Ca à l'échelle pilote. L'absence de visualisation d'un précipité P-Ca par MEB peut s'expliquer par la technique de prélèvement en surface et sous le fil d'eau du filtre réactif F4. En effet, la faible vitesse du fluide a pu engendré une sédimentation des particules dont le précipité P-Ca dans le fond du filtre réactif (Claveau-Mallet *et al.*, 2012).

D'autre part, l'étude à échelle pilote a montré la formation de « nodules » amorphes riches en phosphore à la surface des oxy-hydroxydes de fer en surface du laitier FAE2 (*Figure 60*), ce qui n'est pas le cas pour l'étude menée à l'échelle du laboratoire. En laboratoire, les colonnes sont fermées sur les deux côtés. En revanche, les filtres réactifs sont exposés directement à l'air libre. Les valeurs de pH proche de la neutralité en hiver et le potentiel rédox constamment positif (Pratt *et al.*, 2007a) en sortie des filtres réactifs a alors été favorable aux conditions d'adsorption puis de précipitation du phosphore sur les oxy-hydroxydes de fer (Pratt *et al.*, 2007a) à l'inverse des colonnes. L'analyse MEB correspond à la formation d'un précipité de P-Fe amorphe et concorde avec les travaux réalisés par Pratt *et al.* (2010).

L'hypothèse émise sur les mécanismes réactionnels liés au fer est :

- (i) Une première étape d'adsorption du phosphore sur les oxy-hydroxydes de fer,
- (ii) Une seconde étape de précipitation du phosphore sur le P-Fe adsorbé sur les oxy-hydroxydes de fer.

Enfin, un précipité de carbonate de calcium est observé à l'échelle laboratoire mais pas à l'échelle pilote. La formation de ce précipité est considéré comme une réaction compétitive à la formation d'HAP pour éliminer le phosphore avec des laitiers sidérurgiques (Comeau *et al.*, 2006 ; Cabanes, 2006 ; Chazarenc *et al.*, 2010 ; Claveau-Mallet *et al.*, 2012).

Des difficultés existent encore à l'échelle pilote sur l'interprétation des mécanismes réactionnels de l'élimination du phosphore:

- (i) Le mécanisme précurseur (P-Ca ou P-Fe),
- (ii) La concomitance des réactions P-Ca (adsorption/précipitation/cristallisation) et P-Fe,
- (iii) Le mécanisme majoritaire en période estivale pourrait être lié à la formation de P-Ca ( $\text{pH} > 8,5$ ) et en période hivernale à la formation de P-Fe ( $\text{pH} < 8,5$ ). Effectivement, il a été souligné dans la littérature (Fytianos *et al.*, 1998 ; Streat *et al.*, 2008) que l'adsorption des anions ( $\text{P-PO}_4^-$ ) à la surface des oxydes ferriques est favorisée pour des pH acides. La surface du matériau est alors chargée positivement ce qui permet une forte attraction avec les espèces chargées négativement.

Les revues de littérature sur les coproduits industriels (Chazarenc *et al.*, 2008) et sur les matériaux réactifs d'une façon générale (Vohla *et al.*, 2011) démontrent que les tests batch ne peuvent pas être utilisés pour estimer la capacité maximale d'accumulation en phosphore des matériaux en raison des temps de contact relativement courts. Selon Chazarenc *et al.* (2008), les matériaux réactifs doivent être testés en colonne en condition réelle (alimentée en effluent réel et soumis aux variations de température) pour éviter les différences entre l'échelle laboratoire et pilote/pleine échelle. Pourtant, notre étude prouve que les mécanismes épuratoires au sein de ces dispositifs diffèrent, en adéquation avec les travaux de Johansson (2010) menés sur des laitiers HF. De ce fait, l'estimation de la capacité maximale d'accumulation en phosphore en colonne alimentée en effluent synthétique ou réel ne semble pas adaptée. Seule l'échelle pilote en condition réelle permet de reproduire les mécanismes épuratoires dans le but de dimensionner un filtre réactif à pleine échelle.

#### 4.4.3 Modèle hydraulique et cinétique

Les modèles RCPA et PkC\* sont utilisés pour modéliser l'élimination du phosphore aux deux échelles de l'étude.

Premièrement, le modèle hydraulique RCPA permet d'ajuster la DTS obtenue expérimentalement avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,9. Le modèle hydraulique RPD ne donne pas entière satisfaction car la traînée de la courbe n'est pas convenablement représentée. En effet, le modèle RCPA s'avère être plus représentatif pour décrire l'élimination des polluants au sein d'un marais artificiel (García *et al.*, 2004). Le danger de l'utilisation d'un réacteur piston repose sur la difficulté de représenter (Kadlec et Wallace, 2008) :

- l'élimination de polluants à de faibles concentrations,
- des temps de séjours longs.

Le modèle RCPA (GAMADIST) permet alors de représenter les chemins préférentiels et les différentes vitesses du fluide au sein du marais artificiel ce qui s'avère être plus proche de la réalité (Kadlec, 2000). Le nombre  $N_{TIS}$  obtenu à échelle pilote ( $N_{TIS} = 4$ ) a déjà été observé sur un FHSS (García *et al.*, 2004) mais reste inférieur à ce qui est généralement observé ( $N_{TIS}$  moyen = 11) (Kadlec et Wallace, 2008).

Deuxièmement, le modèle cinétique PkC\* n'a jamais été utilisé pour modéliser le comportement d'un filtre réactif. Auparavant, le modèle cinétique kC\* a été utilisé en supposant une cinétique du 1<sup>er</sup> ordre et un écoulement de type piston. L'élimination du phosphore par formation de struvite (Quintana *et al.*, 2007) ou encore dans des filtres garnis d'apatite (Harouiya *et al.*, 2008) a été réalisé par ce modèle. En outre, le modèle PkC\* est recommandé pour décrire l'élimination des polluants comme le  $P_{TOT}$  (Kadlec et Wallace, 2008) qui englobe plusieurs formes de phosphore ( $P-PO_4^-$ , P particulaire).

La constante cinétique du premier ordre  $k_{20}$ , jusque 6 fois supérieure à l'échelle laboratoire ( $k_{20} > 290 \text{ m.an}^{-1}$ ) par rapport à l'échelle pilote ( $k_{20} = 45 \text{ m.an}^{-1}$ ) témoigne d'une meilleure élimination du phosphore tel que montré par García *et al.*, (2004).

Le paramètre  $\Theta_c = 1,15$  est largement supérieur à ce qui est rapporté dans la littérature pour des FHSS (Kadlec et Wallace, 2008). La valeur élevée de  $\Theta_c$  démontre l'existence d'une forte corrélation entre l'élimination du phosphore avec le laitier FAE et la température.

La limite du modèle utilisé réside sur la difficulté de caractériser l'appauvrissement en calcium du laitier FAE2 ou encore l'accumulation de la matière organique en surface du matériau, en particulier pour l'étude menée en laboratoire. Effectivement, ces paramètres sont directement liés à l'élimination du phosphore en colonne. A l'échelle pilote, le modèle est moins affecté par le paramètre calcium au terme de deux années d'expérimentation malgré la diminution du coefficient de Pearson visible au cours de l'étape IV.

Si le modèle PkC\* a permis d'ajuster convenablement les résultats de deux années d'expérimentation d'un filtre réactif, la détermination d'un paramètre prenant en compte l'abattement en phosphore en fonction de la teneur en calcium du laitier doit être menée.

#### 4.4.4 Temps de séjour

Le temps de séjour est un facteur essentiel au bon fonctionnement d'un filtre réactif et conditionne la capacité d'accumulation en phosphore du laitier FAE. En effet, les colonnes munies de piézomètres montrent une saturation en phosphore du matériau réactif en fonction de la distance au point d'alimentation (Figure 47). Dans les filtres réactifs, un constat similaire a été observé mais la variation saisonnière de température nous a conduits à ajuster le temps de séjour pour optimiser les performances épuratoires en phosphore. A l'échelle laboratoire, notre étude et certains auteurs (Weber *et al.*, 2007; Claveau-Mallet *et al.*, 2012) montrent qu'un temps de séjour entre 16 h et 24 h semble suffisant pour garantir une concentration inférieure à  $2 \text{ mg P}_{\text{TOT}} \cdot \text{L}^{-1}$  dans le long terme. En revanche, cette concentration limite est difficilement atteinte en tout temps à l'échelle pilote. D'après le modèle cinétique développé dans le *Chapitre III 2.3.4*, le temps de séjour du filtre réactif devrait être au minimum de 48 h pour assurer 75 % d'élimination en  $\text{P}_{\text{TOT}}$ . Néanmoins, ce résultat représente une moyenne sur l'année et il n'est pas écarté que des pics de concentrations en phosphore apparaissent en hiver. Effectivement, un temps de séjour de 48 h éliminerait seulement 29 % du  $\text{P}_{\text{TOT}}$  entrant à une température de l'effluent de  $5^\circ \text{C}$  d'après le modèle PkC\* (Figure 63). Nos résultats sont en accord avec l'étude de Shilton *et al.* (2006) qui souligne une élimination d'environ 50 % du  $\text{P}_{\text{TOT}}$  en période hivernale.



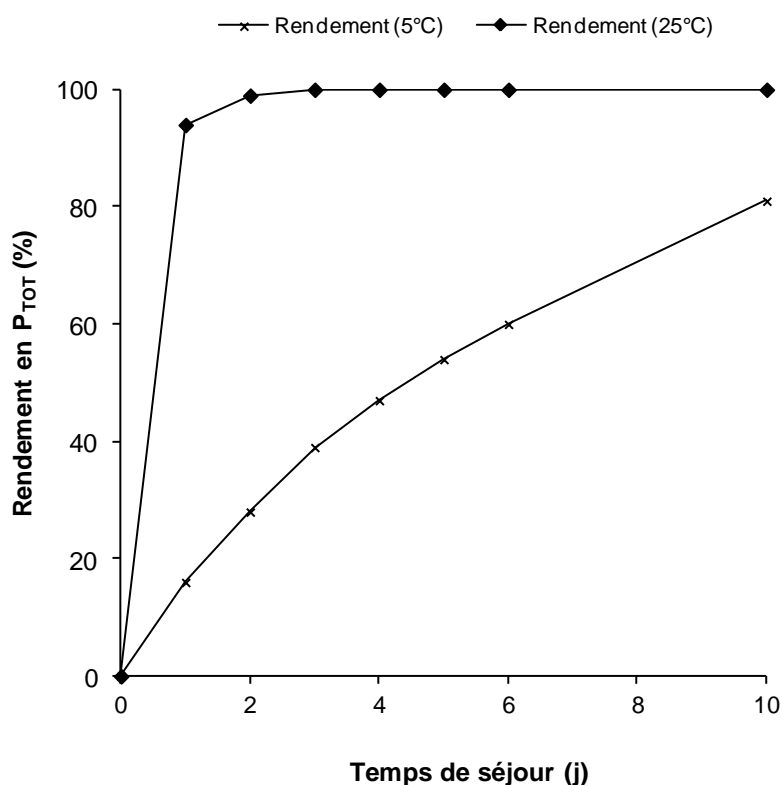


Figure 63: Rendement en phosphore total à 5 °C et 25 °C en fonction du temps de séjour d'après le modèle PkC\*

## 5 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude vient confirmer la capacité des laitiers FAE à piéger le phosphore présent dans les eaux usées domestiques. En accord avec les nombreuses études, des résultats similaires ont été obtenus, que ce soit à l'échelle du laboratoire ou à échelle pilote, sur :

- la capacité d'accumulation en phosphore des matériaux réactifs,
- les mécanismes épuratoires,
- l'effet de la température et de la matière organique/particulaire sur les performances épuratoires.

A l'échelle laboratoire, le mélange de matériaux n'a pas montré d'amélioration significative quant à une réduction du pH. Seul le laitier FAE semble contrôler ce paramètre et est fonction du volume de matériau incorporé dans la colonne. D'autre part, l'alimentation en effluent réel a mené à une diminution progressive des performances épuratoires par un phénomène de colmatage biologique. L'accumulation du phosphore a joué un rôle sur le comportement hydraulique puisque le temps de séjour a augmenté deux mois après le démarrage de l'expérimentation. Ce phénomène a certainement contribué à améliorer les performances épuratoires en phosphore des colonnes.

A l'échelle pilote, la gestion du temps de passage en fonction des variations de températures saisonnières a permis d'optimiser les performances épuratoires des filtres réactifs. Un modèle cinétique est développé sur les deux premières années d'expérimentation ce qui permet de reproduire avec satisfaction les données expérimentales. Cependant, un paramètre additionnel doit être pris en compte sur la quantité de calcium présent dans l'effluent à traiter et potentiellement relargable par le laitier FAE pour la déphosphatation. La prédiction du rendement épuratoire moyen annuel du filtre réactif en fonction du temps de séjour appliqué est possible avec ce modèle cinétique. Malgré la disparité des résultats quant aux mécanismes réactionnels d'élimination du phosphore entre les deux échelles, l'hypothèse de la quantité de calcium maximale accumulée par le laitier FAE a été effectuée sur la base de l'étude laboratoire. Effectivement, l'étude pilote n'a pas été menée à son terme et donc ce chiffre clé n'a pas pu être obtenu. A titre comparatif, l'utilisation sur 5 années d'un filtre réactif avec un temps de séjour de 48 h est économiquement envisageable par rapport à une unité de traitement physico-chimique. Les limites observées pour implanter une unité de déphosphatation avec des laitiers FAE concernent le degré de traitement d'une part avec la difficulté de maintenir une concentration inférieure à  $2 \text{ mg P}_{\text{TOT}}\cdot\text{L}^{-1}$  toute l'année et le coût du transport d'autre part. Enfin, la revalorisation du laitier FAE après utilisation dans un filtre réactif en technique routière a été démontrée tant d'un point de vue mécanique (stabilité du matériau) que chimique (relargage de métaux lourds inférieur à la norme du Guide SETRA).

Au regard des résultats obtenus dans cette étude, l'implantation d'un système à pleine échelle a été réalisée à La Chapelle-Rousselin (49) en Avril 2012 pour atteindre une norme de rejet de  $8 \text{ mg P}_{\text{TOT}}\cdot\text{L}^{-1}$ . La première réalisation à pleine échelle de  $60 \text{ m}^3$  a été garni de 149 tonnes de laitiers FAE2 10-14 mm. Cette étude va permettre de valider les performances épuratoires et hydrauliques obtenues à échelle pilote. Le problème du gel des tuyaux d'alimentation et du filtre réactif à échelle pilote ne devraient pas intervenir à pleine échelle en raison de l'enterrement des filtres et de l'alimentation continue. Par ailleurs, des techniques de réduction du pH en sortie du filtre réactif ont été mises en place telles que la dilution ou le traitement de finition par lagunage.



# CONCLUSION GENERALE

D'une manière générale, le rejet massif des nutriments provenant notamment des eaux usées domestiques dans le milieu récepteur conduit à la dégradation de nos écosystèmes. La loi LEMA du 30 décembre 2006 vise le « bon état écologique » des eaux d'ici 2015 avec des concentrations très strictes en azote et en phosphore à la sortie des petites stations d'épurations inférieures à 2000 EH (jusque  $15 \text{ mg N}_{\text{TOT}}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $2 \text{ mg P}_{\text{TOT}}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Or, les limites de traitement de la filière française des marais artificiels, procédés de plus en plus développés pour le traitement des eaux usées domestiques en France, concernent particulièrement ces nutriments. Il y a donc un réel besoin d'apporter des voies d'amélioration au procédé existant pour répondre à la future législation.

Dans ce contexte, les objectifs de ce travail de thèse ont concerné l'amélioration du traitement de l'azote et du phosphore des eaux usées domestiques adapté aux marais artificiels, et plus spécifiquement aux filtres plantés de roseaux. Sur la base des connaissances actuelles des procédés d'épuration extensifs et de la bibliographie réalisée au cours de ce travail, l'intensification et l'utilisation de matériaux réactifs ont été privilégiés pour le traitement de l'azote et du phosphore respectivement. Une approche expérimentale sur site réel basée sur le développement de procédé de traitement des eaux a été mise en œuvre dans le cadre de ces deux thématiques. Au final, ce travail devait permettre de dégager des éléments de base de la recherche scientifique ainsi que des outils de dimensionnement permettant de décrire la faisabilité technico-économique des procédés à pleine échelle.

Premièrement, une synthèse bibliographique a permis de rappeler le contexte législatif en vigueur et à venir pour les stations d'épuration inférieures à 2000 Equivalents-Habitant. La description des différentes architectures des marais artificiels a été présentée. Des recommandations techniques sur la filière française des FPR ont été particulièrement décrites et mises en application lors du suivi des dispositifs expérimentaux.

La seconde partie a été consacrée à la description des mécanismes de l'épuration de l'azote et à un état de l'art international des performances épuratoires en azote total des marais artificiels à flux vertical. Les paramètres opératoires influençant les performances épuratoires en azote ont ensuite été recensés tels que la charge hydraulique, la hauteur de la couche saturée, le taux de recirculation, le matériau de filtration.

Dans une troisième partie a été présentée les mécanismes d'élimination du phosphore sur la filière française. Puis les solutions de déphosphatation couramment employées ont été listées. Il a été mis en évidence l'intérêt de la communauté scientifique à utiliser des matériaux réactifs riches en calcium et en fer pour le piégeage du phosphore des petites stations d'épuration. La revue de littérature s'est concentrée sur le laitier de four à arc électrique (FAE) qui a démontré son efficacité à traiter le phosphore au Canada en laboratoire ou encore en Nouvelle-Zélande (laitier melter) à pleine échelle. Une description générale des mécanismes épuratoires (adsorption, précipitation, cristallisation) a été établie. Puis, les paramètres contrôlés (matériau, granulométrie, temps de séjour) et non contrôlés (paramètres physico-chimiques, température, équilibre calco-carbonique, matière organique) des précédentes études mettant en jeu le laitier FAE dans un filtre réactif ont été analysés. Ces informations ont été importantes pour la conduite et l'optimisation d'un procédé à l'échelle laboratoire et pilote. Enfin, les techniques conventionnelles de la détermination des temps de séjour ont été abordées ainsi que les possibilités de régénération/revalorisation du laitier FAE saturé.

Le Chapitre II consacré aux travaux sur l'azote a permis de définir les limites d'utilisation d'un FFV (2,5 m<sup>2</sup>) garni de schiste expansé (Mayennite®), muni d'une couche saturée et d'une recirculation des effluents traités. L'objectif a été de déterminer la configuration la plus adaptée en termes de hauteur de couche saturée et du taux de recirculation des effluents traités à employer pour optimiser la dénitrification des effluents.

**(i) Quelle hauteur de saturation et quel taux de recirculation sont à appliquer sur un 1<sup>er</sup> étage d'une filière française pour améliorer les performances épuratoires en azote total ?**

Une hauteur de saturation à 38 % de la hauteur totale et une recirculation des effluents traités fixée à 100 % appliquées sur un FFV (1,8 m<sup>2</sup>.EH<sup>-1</sup>) permet une élimination de la matière particulaire-carbonée comparable à une filière française composée de deux étages voire même supérieure en termes d'azote avec un rendement en azote total pouvant atteindre 50 % (45 mg N<sub>TOT</sub>.L<sup>-1</sup>). Au-delà de 100 % de recirculation, la charge hydraulique devient limitante sur le traitement de l'azote. En effet, une inhibition de la nitrification est observée pour une charge hydraulique appliquée de 60 cm.j<sup>-1</sup>.

Par ailleurs, l'évapotranspiration joue un rôle important sur les FFV pour un climat océanique (effet certainement plus marquée pour les régions situées au Sud ou pour un climat méditerranéen). Nos résultats montrent que l'évapotranspiration générée par les végétaux est un phénomène bénéfique pour le traitement des polluants. Le flux d'azote total rejeté dans le milieu naturel est considérablement réduit au printemps et en été (jusque 39 % de la charge hydraulique entrante), période où le risque d'eutrophisation des cours d'eaux est le plus sensible.

En outre, il en ressort de cette étude que la mise en régime poussée lors de la première année de fonctionnement peut nuire à l'efficacité du FFV dans le long terme. Après deux ans de fonctionnement, les résultats montrent des dépassements aléatoires en matière particulaire et carbonée à cause des charges hydraulique et organique nominales appliquées lors de la période de démarrage. Il est important de ne pas reproduire ces erreurs lors de la conception de stations d'épurations à pleine échelle, la charge hydraulique lors de la mise en régime (entre 6 mois et 1 an) devra être inférieure à 50 % de la charge hydraulique nominale.

Ce FFV muni de recirculation et de Mayennite® permet tout de même, dans le cadre de cette étude, de faire ressortir des effets positifs quant à l'élimination de l'azote et du carbone. Toutefois, des investigations complémentaires seraient souhaitables sur la compréhension des mécanismes de l'élimination de l'azote, en particulier la dénitrification.

Il a également été montré les avantages économiques d'implanter un FFV saturé et recirculé par rapport à la filière française classique. Outre les performances épuratoires supérieures en termes d'azote, une réduction d'environ 10 % la surface de traitement et une réalisation des ouvrages facilités sur un seul étage (déblai, pose de la géomembrane, garnissage des filtres) permettent de diminuer le coût d'investissement.

Dans la partie consacrée au traitement du phosphore dans le chapitre III, des laitiers FAE ont été utilisés à deux échelles : en laboratoire alimenté en effluent synthétique/secondaire (colonne de 6L) et en pilote alimenté en effluent secondaire (filtres réactifs de 34 L).

En premier lieu, ces études montrent que le laitier FAE permet le piégeage durable du phosphore présent dans les effluents domestiques avec un temps de passage théorique de l'effluent de 24 h.

Il ressort de l'étude menée en laboratoire qu'une alimentation en effluent secondaire conduit à une diminution progressive des performances épuratoires, liée au colmatage par les matières particulaires et organiques. De plus, l'influence du calcium (provenant de la surface du laitier

et de l'effluent à traiter) et du pH sur l'évolution au cours du temps des performances épuratoires en phosphore sont vérifiées.

**(ii) Les résultats obtenus en colonne de laboratoire sont-ils comparables à ceux obtenus dans un filtre réactif pilote en termes de performances épuratoires, hydrauliques et mécanismes épuratoires ?**

Une disparité des résultats est obtenue entre les deux échelles. D'une part, l'effet de la variation de température saisonnière sur les performances épuratoires en phosphore (et pH) est démontré. En effet, sur les pilotes, une diminution de l'élimination en phosphore (rendement en phosphore inférieur à 40 %) est observée lorsque la température de l'eau est inférieure à 15 °C, ce qui n'est pas observée en colonne de laboratoire car la température ambiante est de  $20 \pm 2$  °C (concentration en sortie  $< 2 \text{ mg P}_{\text{TOT}}\cdot\text{L}^{-1}$  pendant 20 mois). Pour contrer l'effet de la température, l'augmentation du temps de séjour à 48 h à l'échelle pilote permet d'accroître l'élimination du phosphore d'environ 20 %. Le temps de contact entre le matériau et l'effluent à traiter est responsable de ce constat. Après deux années de traitement, le laitier FAE1 10-14 mm a permis un rendement d'élimination en phosphore total moyen de 69 % avec une concentration de sortie moyenne de  $2,9 \text{ mg P}_{\text{TOT}}\cdot\text{L}^{-1}$ .

D'autre part, ces études montrent une différence en termes de mécanismes épuratoires. Alors que le mécanisme majeur de l'élimination du phosphore met en jeu l'adsorption puis la précipitation/cristallisation de phosphate de calcium (P-Ca)/hydroxyapatite en colonne, des nodules de phosphate de fer (P-Fe) se sont certainement formés par adsorption puis par précipitation à la surface des oxy/hydroxydes de fer présent sur le laitier FAE dans les filtres réactifs pilotes. Des interrogations subsistent encore à l'échelle pilote quant à la concomitance des réactions P-Ca/P-Fe ou sur la prédominance d'un mécanisme P-Ca en période estivale ( $> 15$  °C) et d'un mécanisme P-Fe en période hivernale ( $< 15$  °C).

Enfin, une augmentation progressive du temps de séjour hydraulique est observée pour les deux échelles liée à la formation d'un précipité P-Ca et à l'accumulation de matière organique. Ce phénomène, encore plus prononcé en colonne, permet un temps de contact allongé ce qui se traduit probablement par des performances épuratoires plus élevées.

- (iii) En se basant sur les études menées en laboratoire/pilote, est-il possible de développer un outil pour le dimensionnement d'un filtre réactif à pleine échelle ? Quelle est la durée de vie du matériau ? Est-ce un traitement économiquement viable par rapport à la technique conventionnelle utilisant des sels métalliques ?**

Un modèle cinétique PkC\* permet de représenter de manière satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus à l'échelle pilote. Ainsi, ce modèle permet de définir le temps de séjour à appliquer pour atteindre un degré de traitement en phosphore demandé. Néanmoins, la saturation en phosphore du matériau peut être estimée à  $2 \text{ g P.kg}^{-1}$  de laitier FAE à partir de l'échelle laboratoire en prenant un large facteur de sécurité, correspondant à 50 % de la capacité d'accumulation du matériau lorsque la concentration résiduelle dépasse  $2 \text{ mg P}_{\text{TOT}}.\text{L}^{-1}$ . En considérant une concentration moyenne de l'effluent secondaire de  $10 \text{ mg P}_{\text{TOT}}.\text{L}^{-1}$  et un objectif de 80 % de rendement en phosphore moyen annuel, alors la durée de vie du matériau est de 5 années. La faisabilité technico-économique de l'implémentation à pleine échelle d'un filtre réactif garni de laitier FAE montre, par rapport à un traitement conventionnel au chlorure ferrique, que des limitations existent premièrement sur le degré de traitement souhaité (difficulté de garantir une concentration  $< 2 \text{ mg P}_{\text{TOT}}.\text{L}^{-1}$  en tout temps) et sur la distance d'approvisionnement du laitier FAE vers le futur chantier (lié au coût de transport).

- (iv) Est-il envisageable de recycler/revaloriser le matériau réactif saturé en phosphore ?**

Il a été démontré que le laitier FAE peut être revalorisé en technique routière non recouverte (couche de roulement, sous couche de chaussée ou d'accotement, système drainant et remblai) ou vers un dépôt sur un site de déchets inertes de classe III. En effet, les caractéristiques mécaniques du matériau réactif sont inchangées avant et après traitement du phosphore. De plus, la quantité de métaux lourds relarguée reste largement en dessous de la norme de rejet préconisée par le SETRA.

Les perspectives d'études de ces travaux concernent le suivi d'installation à pleine échelle dimensionnés sur la base des résultats obtenus lors de ces travaux de thèse. La station de Saint-Agil (200 EH, Dept 41) et le filtre réactif situé à la Chapelle Rousselin (800 EH, Dept 49) feront l'objet de bilans 24-h réguliers pour suivre respectivement les performances épuratoires en azote et en phosphore. De plus, un suivi hebdomadaire du phosphore est réalisé en entrée et sortie du filtre réactif à l'aide d'un kit de mesure rapide.



Néanmoins, la norme de rejet de  $15 \text{ mg N}_{\text{TOT}}.\text{L}^{-1}$  visée par la loi LEMA n'a pas été atteinte avec un FFV saturé et recirculé. Des voies d'optimisation peuvent être proposées :

- La réduction de la surface du FFV pour apporter plus de carbone organique dans la couche saturée,
- L'implémentation d'un bioréacteur garni de copeaux de bois/fibres de coco (source de carbone organique) pour permettre la dénitrification en aval d'un FFV (Tanner *et al.*, 2012).

En outre, des recherches plus approfondies peuvent être entreprises pour l'élimination du phosphore par les laitiers de four à arc électrique. D'une part, une compréhension plus fine des mécanismes P-Ca et P-Fe dans un filtre réactif pilote ou à pleine échelle est envisagée. D'autre part, des techniques de réduction du pH doivent être testées en sortie du filtre réactif (dilution, injection de  $\text{CO}_2$ , lagunage, etc). Enfin, l'implémentation de filtres réactifs en parallèle permettant une alimentation en alternance (1 mois d'alimentation puis 1 mois de repos) peut être envisagée à l'issue de cette étude.





# REFERENCES

- Arrêté du 22 juin 2007** relatif à la collecte, au transport et au traitement des eaux usées des agglomérations d'assainissement ainsi qu'à la surveillance de leur fonctionnement et de leur efficacité, et aux dispositifs d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique supérieure à 1,2 kg/j de DBO5. *Journal officiel de la République française*, 14 juillet 2007.
- Ádám, K., Søvik, A. K., Krogstad, T., Heistad, A.** (2007). Phosphorus removal by the filter materials light-weight aggregates and shellsand - areview of processes and experimental set-ups for improved design of filter systems for wastewater treatment. *VATTEN*, 63(245), 257.
- Ádám, K., Søvik, A. K., Krogstad, T.** (2006). Sorption of phosphorous to filtralite-PTM—The effect of different scales. *Water Research*, 40(6), 1143-1154.
- Ádám, K., Krogstad, T., Vråle, L., Søvik, A. K., Jenssen, P. D.** (2007). Phosphorus retention in the filter materials shellsand and filtralite P®—Batch and column experiment with synthetic P solution and secondary wastewater. *Ecological Engineering*, 29(2), 200-208.
- Agyei, N. M., Strydom, C. A., Potgieter, J. H.** (2002). The removal of phosphate ions from aqueous solution by fly ash, slag, ordinary portland cement and related blends. *Cement and Concrete Research*, 32(12), 1889-1897.
- Akratos, C. S., Tsihrintzis, V. A.** (2007). Effect of temperature, HRT, vegetation and porous media on removal efficiency of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 29(2), 173-191.
- Anderson, M. A., & Rubin, A. J.** (1981). Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. In *Ann Arbor Science Publishers (Ed.)*.
- Anjab, Z., Chazarenc, F., Puigaguit, J., Comeau, Y.** (2009). Phosphorus removal from wastewater using slag filter: Effect of slag particle size on treatment performances and hydrodynamics. *September 20-24, 2009. 3<sup>rd</sup> International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control (WETPOL)*, Barcelona, SPAIN.
- Asuman Korkusuz, E., Beklioğlu, M., Demirer, G. N.** (2007). Use of blast furnace granulated slag as a substrate in vertical flow reed beds: Field application. *Bioresource Technology*, 98(11), 2089-2101.
- Aubry, G.** (2003). Enlèvement de l'azote des eaux usées par un procédé à culture fixée immergée. *Rapport De Maîtrise En Génie Civil*, Université Laval, Québec, CANADA.
- Baker, M. J., Blowes, D. W., Ptacek, C. J.** (1998). Laboratory development of permeable reactive mixtures for the removal of phosphorus from onsite wastewater disposal systems. *Environmental Science and Technology*, 32(15), 2308-2316.
- Baljić-Zelovic, T., Leduc, R.** (2002). L'enlèvement biologique du phosphore dans les technologies à biofilm : Une synthèse de la problématique. *Water Quality Research Journal*, 37, 327-351.
- Bancolé, A.F., Brissaud, G., Gnagne, T.** (2003). Oxidation processes and clogging in intermittent unsaturated infiltration. *Water Science and Technology*, 48, 139-146.
- Bavor, H. J., Davies, C. M., Sakadevan, K.** (2001). Stormwater treatment: Do constructed wetlands yield improved pollutant management performance over a detention pond system?. *Water Science and Technology*, 44(11), 565-570.
- Bayley, M. L., Davison, L., Headley, T. R.** (2003). Nitrogen removal from domestic effluent using subsurface flow constructed wetlands: Influence of depth, hydraulic residence time and pre-nitrification. *Water Science and Technology*, 48(5), 175-182.
- Bird, S. C., Drizo, A.** (2010). EAF steel slag filters for phosphorus removal from milk parlor effluent: The effects of solids loading, alternate feeding regimes and in-series design. *Water*, 2, 484-499.
- Bourke, B.** (2005). Du laitier pour les produits laitiers ! Nouvelle-Zélande. performances des filtres en granulats de laitier d'aciérie pour la dépollution des eaux usées d'une ferme d'élevage. *Laitiers Sidérurgiques*, n°89, 8-9.

- Bourke, W., Bilby, S., Hamilton, D., McDowell, R.** (28-30 September, 2005). Recent water improvement initiatives using melter slag filter material. *September 28-30, 2005. EnviroNZ05 Conference*, Auckland, NEW ZEALAND.
- Boutin, C., Liénard, A., Esser, D.** (1997). Development of a new generation of reed-bed filters in france: First results. *Water Science and Technology*, 35(5), 315-322.
- Boyd C.F.** (1969). Production, mineral nutrient absorption, and biochemicalassimilation by justicia americana and alternanthera philoxeroides. *Arch. Hydrobiol.*, 66, 139-60.
- Boyd C.F.** (1982). Water quality management for pond fish culture. In. *Elsevier Science Publishers B.V, 1000 Amsterdam*, 318.
- Brix, H., Arias, C. A., del Bubba, M.** (2001). Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 44(11-12), 47-54.
- Brix, H., Schierup, H.** (1990). Soil oxygenation in constructed reed beds: The role of macrophyte and soil - atmosphere interface oxygen transport. In *Constructed Wetlands in Water Pollution Control. Pergamon Press, Oxford, London*. 53-66.
- Brix, H., Arias, C. A.** (2005). The use of vertical flow constructed wetlands for on-site treatment of domestic wastewater: New danish guidelines. *Ecological Engineering*, 25(5), 491-500.
- Burgoon, P. S., Reddy, K. R.** (1995). Performance of sub-surface flow in wetlands with batch-load and continuous-flow conditions. *Water Environment Research*, (67), 855-862.
- Cabanes, F.** (2006). Déphosphatation des effluents: Précipitation et valorisation du phosphore. *Thèse de doctorat spécialité Génie des Procédés, Institut National Polytechnique de Toulouse, FRANCE*.
- Cameron, K., Madramootoo, C., Crolla, A., Kinsley, C.** (2003). Pollutant removal from municipal sewage lagoon effluents with a free-surface wetland. *Water Research*, 37(12), 2803-2812.
- Canler, J-P, Perret, J-M.** (2007), Les clarifloculateurs plus particulièrement utilisés en traitement tertiaire. *Document technique FNDAE, n°35*.
- Chateau, L., Vaillant, P., Leray, F., Orsini, A., Cavellec, S., Crosnier, J., Guyonnet, D., Bellenfant, G., Piantone, P., Hazebrouck, B., Domas, J., Méhu, J., Julien, A.** (2011), Acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière - evaluation environnementale. *Sétra (Service d'Études Sur Les Transports, Les Routes Et Leurs Aménagements)*, 28.
- Chazarenc, F.** (2010), Utilisation des laitiers sidérurgiques pour le traitement des eaux usées. *Sujets Principaux Traités: Traitement De Sols Par Des Fines De Laitiers De Conversion, Traitement De l'Eau Par Les Laitiers, Statistiques 2008, n°95*.
- Chazarenc, F., Kacem, M., Gérente, C., Andrès, Y.** (2008). "Active" filters: A mini-review on the use of industrial by-products for upgrading phosphorus removal from treatment wetlands. *November 1-7, 2008. 11<sup>th</sup> International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*. Indore, INDIA.
- Chazarenc, F., Prigent, S., Belbeze, G., Andres, Y., Blu, V., Mouroux, B.** (2011). *Etude des performances techniques du procédé ecophyltre : Rapport final*, 95.
- Chazarenc, F.** (2003). Optimisation des systèmes de traitement des eaux usées domestiques par filtres plantés de macrophytes. *Rapport de Thèse de Doctorat, Université de Chambéry, FRANCE*.
- Chen, H., Liu, S., Yang, F., Xue, Y., Wang, T.** (2009). The development of simultaneous partial nitrification, ANAMMOX and denitrification (SNAD) process in a single reactor for nitrogen removal. *Bioresource Technology*, 100(4), 1548-1554.
- Circulaire n°97-31 du 17 février 1997** portant sur l'assainissement collectif de communes-ouvrages de capacité inférieure à 120 kg DBO<sub>5</sub>/jour (2000 EH).
- Claveau-Mallet, D., Wallace, S., Comeau, Y.** (2012). Model of phosphorus precipitation and crystal formation in electric arc furnace steel slag filters. *Environmental Science and Technology*, 46(3), 1465-1470.

- Comeau, Y., Brisson, J., Chazarenc, F.** (2006). Déphosphatation d'effluents piscicoles par marais artificiel et lit absorbant en série et par bioréacteur à lit mobile absorbant. *Document De Recherche n° 2006*.
- Comeau, Y., Hall, K. J., Hancock, R. E. W., Oldham, W. K.** (1986). Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal. *Water Research*, 20(12), 1511-1521.
- Crumpton, W.G., Isenhardt, T.M., Fischer, S.W.** (1993). The fate of non-point source nitrate loads in freshwater wetlands: Results from experimental wetland mesocosms. In *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*, Moshiri G.A. Lewis Publishers: Boca Raton, Florida, 283-292.
- CTPL.** (2010). "Statistiques 2010 - BOF & EAF". Les chiffres pour l'année 2010 concernant la production et l'utilisation sur le territoire français des différents laitiers d'aciérie.
- Décret 2005-476** du 16 mai 2005. Modification du décret n°2004-601 du 24 juin 2004 relatif au délégué interministériel au développement durable.
- Deronzier, G., Schétrite, S., Racault, Y., Canler, J., Liénard, A., Héduit, A.** (2002). Traitement de l'azote dans les stations d'épuration des petites collectivités. *Document technique FNDAE*, n° 25
- Deronzier, G., Choubert, J.** (2004). Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées. comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique. *Document technique FNDAE*, n°29.
- Directive 91/271/CE.** Directive 91/271/CE of 21 May 1991 concerning urban wastewater treatment.
- Directive 2000/60/CE.** Directive 2000/60/CE of the parliament and of the council establishing a framework of the Community action in the field of water policy.
- Dong, Z., Sun, T.** (2007). A potential new process for improving nitrogen removal in constructed wetlands—Promoting coexistence of partial-nitrification and ANAMMOX. *Ecological Engineering*, 31(2), 69-78.
- Drizo, A., Comeau, Y., Forget, C., Chapuis, R.P.** (2002). Phosphorus saturation potential: A parameter for estimating the longevity of constructed wetland systems. *Environmental Science and Technology*, 36(21), 4642-4648.
- Drizo, A., Cummings, J., Weber, D., Twohig, E., Druschel, G., Bourke, B.** (2008). New evidence for rejuvenation of phosphorus retention capacity in EAF steel slag. *Environmental Science and Technology*, 42, 6191-6197.
- Drizo, A., Frost, C. A., Grace, J., Smith, K. A.** (2000). Phosphate and ammonium distribution in a pilot-scale constructed wetland with horizontal subsurface flow using shale as a substrate. *Water Research*, 34(9), 2483-2490.
- Drizo, A., Forget, C., Chapuis, R. P., Comeau, Y.** (2006). Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite. *Water Research*, 40(8), 1547-1554.
- Dunne E.J., Reddy, K. R.** (2005). Phosphorus biogeochemistry of wetlands in agricultural watersheds. In *Nutrient management in agricultural watersheds: A wetland solution*. Dunne, E.J., Reddy, K.R., Carton, O.T. (Eds.), Wageningen Academic Publishers, Wageningen, Netherlands, 105-119.
- Esser, D., Pronost, J.** (2005). Traitement de l'azote et du phosphore - des stations filtres plantés de roseaux pour dépasser le niveau d'épuration D4. *Environnement Et Technique*, 246.
- Esser, D., Ricard, B., Fernades, N., Merlin, G.** (2004). Physical-chemical phosphorus removal in vertical flow reed bed treatment plants. September 26-30, 2004. 9<sup>th</sup> International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control. Avignon, France.
- Fytianos, K., Voudrias, E., Raikos, N.** (1998). Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron. *Environmental Pollution*, 101(1), 123-130.
- Gagnon, V.** (2012). Effet de l'espèce de plante en marais filtrants artificiels selon la saison, le type de marais filtrant et la nature des polluants. Rapport de Thèse de Doctorat Spécialité Génie des Procédés, Université de Montréal, CANADA.

- García, J., Chiva, J., Aguirre, P., Álvarez, E., Sierra, J. P., Mujeriego, R.** (2004). Hydraulic behaviour of horizontal subsurface flow constructed wetlands with different aspect ratio and granular medium size. *Ecological Engineering*, 23(3), 177-187.
- Golla, G., Petit, K., Hocquet, C.B.** (2010). Bilan 2008 de l'assainissement en France. *Étude Réalisée Dans Le Cadre Des Travaux Du Système d'Information Sur l'Eau, EauFrance*.
- Grant, W. D., Long, P. E.** (1981). Environmental microbiology. In *Blackie and Son Limited Publishers (Ed.)*. Glasgow, UNITED KINGDOM.
- Gray, S., Kinross, J., Read, P., Marland, A.** (2000). The nutrient assimilative capacity of maerl as a substrate in constructed wetland systems for waste treatment. *Water Research*, 34(8), 2183-2190.
- Gross, A., Shmueli, O., Ronen, Z., Raveh, E.** (2007). Recycled vertical flow constructed wetland (RVFCW)—a novel method of recycling greywater for irrigation in small communities and households. *Chemosphere*, 66(5), 916-923.
- Iwema, A., Raby, D., Lesavre, J., Boutin, C., Dodane, P-H., Liénard, A., Molle, P., Beck, C., Sadowski, G.A., Merlin, G., Dap, S., Ohresser, C., Poulet, J-B., Reeb, G., Werckmann, M., Esser, D.** (2005). Epuration des eaux usées domestiques par filtres plantés de macrophytes. Recommandations techniques pour la conception et la réalisation. Version n°1. *Groupe macrophytes et traitement des eaux. Agence de l'eau Rhône Méditerranée et Corse, et Rhin Meuse*.
- Gustafsson, J. P., Renman, A., Renman, G., Poll, K.** (2008). Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment. *Water Research*, 42(1-2), 189-197.
- Harouiya, N., Molle, P., Prost-Boucle, S., Liénard, A.** (2008). Phosphorus removal by apatite in horizontal flow constructed wetlands: Kinetics and treatment reliability. November 1-7, 2008. *11<sup>th</sup> International Conference on Wetland Systems for water Pollution Control*. Indore, INDIA.
- Hauck, R. D.** (1984). The handbook of environmental chemistry, atmospheric nitrogen chemistry, nitrification, denitrification and their relationships. In *Hutzinger O. (Ed.)*, Berlin, GERMANY.
- He, S., Yan, L., Kong, H., Liu, Z., Wu, D., Hu, Z.** (2007). Treatment efficiencies of constructed wetlands for eutrophic landscape river water. *Pedosphere*, 17(4), 522-528.
- Headley T.R., Kadlec, R. H.** (2007). Conducting hydraulic tracer studies of constructed wetlands: A practical guide. *Ecology Hydrobiology*, 7, 269-282.
- Heistad, A., Paruch, A. M., Vråle, L., Ádám, K., Jenssen, P. D.** (2006). A high-performance compact filter system treating domestic wastewater. *Ecological Engineering*, 28(4), 374-379.
- Henze, M., Harremoës, P., laCourJansen, J.** (1995). Wastewater treatment: Biological and chemical processes. In *Springer-Verlag Ed.* Berlin, GERMANY.
- Hill, C.M., Duxbury, J., Geohring, L., Peck, T.** (2000). Designing constructed wetlands to remove phosphorus from barnyard runoff: A comparison of four alternative substrates. *Journal of Environmental Sciences and Health*, 35, 1357-1375.
- Hylander, L.D., Kietlinska, A., Renman, G., Siman, G.** (2006). Phosphorus retention in filter materials for wastewater treatment and its subsequent suitability for plant production. *Bioresource Technology*, 97, 914-921.
- Hylander, L.D., Siman, G.** (2001). Plant availability of phosphorus sorbed to potential wastewater treatment materials. *Biology and Fertility of Soils*, 34(1), 42-48.
- IFEN.** (2004). *Rapport ifen-scees, enquête eau 2004*. <http://www.ifen.fr/publications/le-catalogue-des-publication/les-dossiers/2008/les-services-publics-de-l-assainissement-en-2004.html>
- IFEN.** (2006). *Synthèse de l'environnement, rapport sur l'eau*. <http://www.ifen.fr/publications/le-catalogue-des-publications/les-syntheses/2006/l-environnement-en-france-edition-2006.html>
- IWA.** (2000). Constructed wetlands for pollution control: Process, performance, design and operation. *Scientific and Technical Report n°8*, 8.

- Johansson Westholm, L.** (2010). The use of blast furnace slag for removal of phosphorus from wastewater in sweden - a review. *Water*, 2(4), 826-837.
- Johansson Westholm, L., Hylander, L.** (1998). Phosphorus removal from wastewater by filter media: Retention and estimated plant availability of sorbed phosphorus. *Zeszyty Problemowe Postepow Nauk Rolniczych*, 458, 397-409.
- Johansson Westholm, L.** (1999). Blast furnace slag as phosphorus sorbents - column studies. *Science of the Total Environment*, 229(1-2), 89-97.
- Johnston CA.** (1991). Sediments and nutrient retention by freshwater wetlands: Effects on surface water quality. In *CRC Crit Rev Environ Control (Ed.)*, 21, 491-565.
- Kadlec, R. H.** (1999). Chemical, physical and biological cycles in treatment wetlands. *Water Science and Technology*, 40(3), 37-44.
- Kadlec, R. H.** (2000). The inadequacy of first-order treatment wetland models. *Ecological Engineering*, 15(1-2), 105-119.
- Kadlec, R.H., Wallace, S.** (2008). Treatment wetlands 2<sup>nd</sup> edition. *CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, Florida, UNITED STATES*
- Kantawanichkul, S., Neamkam, P., Shutes, R. B. E.** (2001). Optimum ratio for nitrogen removal in a combined system : Vertical flow vegetated bed over horizontal sandbed. *4<sup>th</sup> International Workshop on Nutrient Cycling and Retention in natural and Constructed Wetlands*. Brno, Czech Republic.
- Kantawanichkul, S., Neamkam, P., Shutes, R. B. E.** (2002). Nitrogen removal in a combined system: Vertical vegetated bed over horizontal flow sand bed. *Water Science and Technology*, 44(11/12), 137-142.
- Kantawanichkul, S., Somprasert, S., Aekasin, U., Shutes, R.** (2003). Treatment of agricultural wastewater in two experimental combined constructed wetland systems in a tropical climate. *Water Science and Technology*, 48(5), 199-205.
- Kim, E., Yim, S., Jung, H., Lee, E.** (2006). Hydroxyapatite crystallization from a highly concentrated phosphate solution using powdered converter slag as a seed material. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 690-697.
- Kõiv, M., Liira, M., Mander, Ü., Mõtlep, R., Vohla, C., Kirsimäe, K.** (2010). Phosphorus removal using ca-rich hydrated oil shale ash as filter material – the effect of different phosphorus loadings and wastewater compositions. *Water Research*, 44(18), 5232-5239.
- Kõiv, M., Vohla, C., Mõtlep, R., Liira, M., Kirsimäe, K., Mander, Ü.** (2009). The performance of peat-filled subsurface flow filters treating landfill leachate and municipal wastewater. *Ecological Engineering*, 35(2), 204-212.
- Laber, J., Perfler, R., Haberl, R.** (1997). Two strategies for advanced nitrogen elimination in vertical flow constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 35(5), 71-77.
- Ladislav, S., Gerente, C., Chazarenc, F., Andres, Y., Brisson, J.** (2010). Performances of floating treatment wetlands to remove cadmium, nickel, zinc from urban stormwater runoff. *October 4-8, 2010. 12<sup>th</sup> International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control. Venice, ITALY.*
- Langergraber, G., Lerach, K., Pressl, A., Sleytr, K., Rohrhofer, R., Haberl, R.** (2009). High-rate nitrogen removal in a two-stage subsurface vertical flow constructed wetland. *Desalination*, 246(1-3), 55-68.
- Levenspiel, O.** (1972). Chemical reaction engineering. In *John Wiley and Sons (Ed.)*, New York, UNITED STATES.
- Levine, A. D., Tchobanoglous, G., Asano, T.** (1991). Size distributions of particulate contaminants in wastewater and their impact on treatability. *Water Research*, 25(8), 911-922.
- Liang, Z.S., Westerman, P.W., Arogo, J.** (2002). Modelling ammonia emission from swine anaerobic lagoons. *Transaction of the American Society of Agricultural Engineers*, 45(3), 797-798.
- Liénard, A.** (2010). The French system: 30 years of experience in treating raw wastewater with reed bed systems. *October 4-8, 2010. 12<sup>th</sup> International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control. Venice, ITALY.*



- Liénard, A., Boutin, C., Esser, D.** (1990). Domestic wastewater treatment with emergent hydrophytes beds in France. In *Constructed wetland in water pollution control. Cooper P.F. and Findlater B.C. (Ed.)*, United Kingdom, 183-192.
- Liénard, A.** (1987). Domestic wastewater treatment in tanks with emergent hydrophytes: Latest results of a recent plant in France. *Water Science and Technology*, 19(12), 373-375.
- Lierh, S. K., Kozub, D. D., Rash, J. K., Sloop, G. M.** (2000). Constructed wetlands treatment of high nitrogen landfill leachate. In *Water Environment Research Foundation (Ed.)* Alexandria, UNITED STATES.
- Loi du 16 décembre 1964** relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution.
- Loi n°92-3 du 3 janvier 1992** sur l'Eau relative aux schémas d'aménagement et de gestion des eaux.
- Loi n° 2004-338 du 21 avril 2004** portant transposition de la Directive 2000/60/ CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.
- Lospied, C.** (2003). Évaluation des capacités et des conditions d'enlèvement du phosphore dissous par les scories d'aciéries. *Rapport De Maîtrise En Génie Civil*, Université Polytechnique, Montréal, CANADA.
- Maier, R. M., Pepper, I. L., Gerba, C. P.** (2000). Environmental microbiology. *Academic Press : San Diego*, California, UNITED STATES.
- Manso, J. M., Polanco, J. A., Losañez, M., González, J. J.** (2006). Durability of concrete made with EAF slag as aggregate. *Cement and Concrete Composites*, 28(6), 528-534.
- Maurer, M., Boller, M.** (1998). Modelling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal. 4<sup>th</sup> Kollekolle Seminar on Activated Sludge Modelling, Denmark.
- McDowell, H., Gregory, T.M., Brown, W.E.** (1977). Solubility of  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  in the system  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 5, 15, 25, and 37°C. *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, 81A.
- Mercoiret, L.** (2010). Qualité des eaux usées domestiques produites par les petites collectivités. Application aux agglomérations inférieures à 2000 équivalent habitants. Rapport final.
- Metcalf and Eddy.** (1991). Wastewater engineering. treatment, disposal, reuse (3<sup>rd</sup> ed.). *Singapore: McGraw-Hill Int. (Ed.)* SINGAPORE.
- Miquel, G.** (2003). Rapport sur "la qualité de l'eau et de l'assainissement" en France. *Office Parlementaire d'Évaluation Des Choix Scientifiques Et Technologiques, n° 215 Sénat (Session ordinaire de 2002-2003 Annexe au procès verbal de la séance le 18 mars 2003)*
- Molle, P.** (2003). Filtres plantés de roseaux: Limites hydrauliques et rétention du phosphore. Rapport de Thèse de Doctorat Spécialité Génie des Procédés, Université de Montpellier-Cemagref, FRANCE.
- Molle, P.** (2012). Filière FPR à un seul étage de traitement. Oral presentation. May 24, 2012. OIEau conference, Paris, FRANCE.
- Molle, P., Liénard, A., Boutin, C., Merlin, G., Iwema, A.** (2005). How to treat raw sewage with constructed wetlands: An overview of the French systems. *Water Science and Technology*, 51(9), 21.
- Molle, P., Liénard, A., Grasmick, A., Iwema, A., Kabbabi, A.** (2005). Apatite as an interesting seed to remove phosphorus from wastewater in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 51(9), 193-203.
- Molle, P., Liénard, A., Grasmick, A., Iwema, A.** (2006). Effect of reeds and feeding operations on hydraulic behavior of vertical flow constructed wetlands under hydraulic overloads. *Water Research*, 40(3), 606-612.
- Molle, P., Prost-Boucle, S., Lienard, A.** (2008). Potential for total nitrogen removal by combining vertical flow and horizontal flow constructed wetlands: A full-scale experiment study. *Ecological Engineering*, 34(1), 23-29.
- Motz, H., Geiseler, J.** (2009). Products of steel slags and opportunity to save natural resources. *Waste management series*, 207-220.

- Nicholls, H. A., Osborn, D. W. (1979). Bacterial stress: Prerequisite for biological removal of phosphorus. *JWPCF*, 51, 557-569.
- Nivala, J., Headley, T.R., Brix, H., Wallace, S., Muller, R. (2011). Effect of plants and design on oxygen transfer in treatment wetlands. July 3-8, 2011. 4<sup>th</sup> International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control (WETPOL), Prague, CZECH REPUBLIC.
- ONEMA. (2011). Etat des lieux de la conformité des stations de traitement des eaux usées. *Les synthèses* (Ed.)
- Öövel, M., Tooming, A., Mauring, T., & Mander, Ü. (2007). Schoolhouse wastewater purification in a LWA-filled hybrid constructed wetland in Estonia. *Ecological Engineering*, 29(1), 17-26.
- Paing, J., Prigent, S., Chincholle, D., Voisin, J., Chazarenc, F. (2011). How combined treatment systems (vertical, horizontal, ponds) can increase nutrients removal? July 3-8, 2011. 4<sup>th</sup> International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control (WETPOL), Prague, CZECH REPUBLIC.
- Paing, J., Dugué, L., Gonzalez, H., Hendou, M. (2006). Removal performances of vertical flow reed beds for new design guidelines. 10<sup>th</sup> International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Lisbon, PORTUGAL, 651-660.
- Person, J., Somes, N. G. L., Wong, T. H. F. (1999). Hydraulic efficiency of constructed wetlands and ponds. *Water Science and Technology*, 40, 291-300.
- Platzer, C. (1999). Design recommendations for subsurface flow constructed wetlands for nitrification and denitrification. *Water Science and Technology*, 40(3), 257-263.
- Pratt, C., Shilton, A. (2010). Active slag filters - simple and sustainable phosphorus removal from wastewater using steel industry byproduct. *Water Science and Technology*, 62(8), 1713-1718.
- Pratt, C., Shilton, A., Pratt, S., Haverkamp, R. G., Bolan N.S. (2007a). Phosphorus removal mechanisms in active slag filters treating waste stabilization pond effluent. *Environmental Science and Technology*, 41(9), 3296-3301.
- Pratt, C., Shilton, A., Haverkamp, R. G., Pratt, S. (2009). Assessment of physical techniques to regenerate active slag filters removing phosphorus from wastewater. *Water Research*, 43(2), 277-282.
- Prigent, S., Belbeze, G., Paing, J., Andrès, Y., Voisin, J., Chazarenc, F. (2012). Biological characterization and treatment performances of a compact vertical flow constructed wetland with the use of expanded schist. *Ecological Engineering* (Submitted).
- Prost-Boucle, S., Molle, P. (2012). Recirculation on a single stage of vertical flow constructed wetland: Treatment limits and operation modes. *Ecological Engineering*, 43(0), 81-84.
- Quintana, M., Colmenarejo, M. F., Barrera, J., Sánchez, E., García, G., Travieso, L. (2008). Removal of phosphorus through struvite precipitation using a by-product of magnesium oxide production (BMP): Effect of the mode of BMP preparation. *Chemical Engineering Journal*, 136(2-3), 204-209.
- Ragusa, S. R., McNevin, D., Qasem, S., Mitchell, C. (2004). Indicators of biofilm development and activity in constructed wetlands microcosms. *Water Research*, 38(12), 2865-2873.
- Rayssac, E., Auriol, J-C, Deneele, D., De Larrard, F., Ledee, V., Platret, G. (2009), Valorisation de laitiers d'aciérie LD pour les infrastructures routières. *Bulletin Des Laboratoires Des Ponts Et Chaussées*, 275, 27-38.
- Recmix. (2007). Recline .<http://www.recmix.com/>
- Reddy, K. R., Patrick W.H. (1984). Nitrogen transformations and loss in flooded soils and sediments. *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, 13, 273-309.
- Reddy, K. R., Debusk, W. F. (1987). Nutrient storage capabilities of aquatic and wetland plants. In Reddy KR and Smith W.H. (Eds.) *Aquatic Plants for Water Treatment and Resource Recovery*. Magnolia Publishing Inc., Orlando, Florida, 337-357.

- Reddy, K. R., D'Angelo, E. M.** (1997). Biogeochemical indicators to evaluate pollutant removal efficiency in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 35(5), 1-10.
- Reed, S. C., Crites, R., Middlebrooks, E. J.** (1995). Natural systems for waste management and treatment. 2<sup>nd</sup> edition. *Mc Graw-Hill*: New York. UNITED STATES.
- Richardson C.J., Marshall P.E.** (1986). Processes controlling movement, storage, and export of phosphorus in a fen peatland. *Ecological Modelling*, 56, 279-302.
- Richardson, C.J., Qian, S.S., Craft, B.C., Qualls, R.G.** (1997). Predictive models for phosphorus retention in wetlands *Wetlands Ecological Management*, 4, 159-75.
- Ronen, T., Wallace, S.** (2010). TAYA - Intensive wetland technology facilitates the treatment of high loads of organic pollutants and ammonia. *Personal communication*.
- Rozzi, A., Massone, A.R.** (1995). Residence time distribution analysis on biofilm reactors: An overview. *Gent, Belgium*, 60. 2143-2153.
- Salomo, S., Münch, C., Röske, I.** (2009). Evaluation of the metabolic diversity of microbial communities in four different filter layers of a constructed wetland with vertical flow by biolog<sup>TM</sup> analysis. *Water Research*, 43(18), 4569-4578.
- Seidel, K.** (1976). Biological control of water pollution. *Macrophytes and water purification*. University of Pennsylvania Press (Ed.), 109-121.
- Seo, D. C., Cho, J. S., Lee, H. J., Heo, J. S.** (2005). Phosphorus retention capacity of filter media for estimating the longevity of constructed wetland. *Water Research*, 39(11), 2445-2457.
- Shilton, A. N., Elmetri, I., Drizo, A., Pratt, S., Haverkamp, R. G., Bilby, S. C.** (2006). Phosphorus removal by an 'active' slag filter—a decade of full scale experience. *Water Research*, 40(1), 113-118.
- Shilton, A., Pratt, S., Drizo, A., Mahmood, B., Banker, S., Billings, L.** (2005). 'Active' filters for upgrading phosphorus removal from pond systems. *Water Science and Technology*, 51(12), 111-116.
- Shutes, R.B.E., Revitt, D.M., Scholes, L.N.L., Forshaw, M., Winter, B.** (2001). An experimental constructed wetland system for the treatment of highway runoff in the UK. *Water Science and Technology*, 44, 571-578.
- Smart, P.L., Laidlaw, I.M.S.** (1977). An evaluation of some fluorescent dyes for water tracing. *Water Resource Research*, 13, 15-33.
- SNITER.** (2009), Phosphore dans les eaux usées. n°5.
- Song, H., Nakano, K., Taniguchi, T., Nomura, M., Nishimura, O.** (2009). Estrogen removal from treated municipal effluent in small-scale constructed wetland with different depth. *Bioresource Technology*, 100(12), 2945-2951.
- Streat, M., Hellgardt, K., Newton, N.L.R.** (2008). Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment: Part 3: Batch and mini-column adsorption of arsenic, phosphorus, fluorine and cadmium ions. *Process Safety and Environmental Protection*, 86(1), 21-30.
- Suliman, F., French, H.K., Haugen, L.E., Søvik, A.K.** (2006). Change in flow and transport patterns in horizontal subsurface flow constructed wetlands as a result of biological growth. *Ecological Engineering*, 27(2), 124-133.
- Syers, J. K., Iskandar, I. K.** (1981). Soil phosphorus chemistry in modelling wastewater renovation. *In I. I. K. (Ed.)*. New York, UNITED STATES.
- Tanner, C.C., D'Eugenio, J., McBride, G.B., Sukias, J.P.S., Thompson, K.** (1999). Effect of water level fluctuation on nitrogen removal from constructed wetland mesocosms. *Ecological Engineering*, 12(1-2), 67-92.
- Tanner, C.C., Kadlec, R.H., Gibbs, M. M., Sukias, J.P.S., Nguyen, M.L.** (2002). Nitrogen processing gradients in subsurface-flow treatment wetlands—influence of wastewater characteristics. *Ecological Engineering*, 18(4), 499-520.

- Tanner, C.C., Sukias, J.P.S., Headley, T.R., Yates, C.R., Stott, R.** (2012). Constructed wetlands and denitrifying bioreactors for on-site and decentralised wastewater treatment: Comparison of five alternative configurations. *Ecological Engineering*, 42(0), 112-123.
- Tegegne, B.M., Hans Van Bruggen, J.J.A., O'Keefe, J., Wasala, W.M.S.W.** (2008). A constructed wetland for wastewater treatment emphasis on optimization of nitrogen removal. *WaterMill Working Paper Series*, 6.
- Torrens, A., Molle, P., Boutin, C., Salgot, M.** (2009). Impact of design and operation variables on the performance of vertical-flow constructed wetlands and intermittent sand filters treating pond effluent. *Water Research*, 43(7), 1851-1858.
- Truu, M., Juhanson, J., Truu, J.** (2009). Microbial biomass, activity and community composition in constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, 407(13), 3958-3971.
- Tunçsiper, B.** (2009). Nitrogen removal in a combined vertical and horizontal subsurface-flow constructed wetland system. *Desalination*, 247(1-3), 466-475.
- Valet, B.** (2000). Déphosphatation du bassin Saint-Laurent marin du biodôme de Montréal par des scories d'aciérie. *Rapport De Maîtrise En Génie Civil*, Université Polytechnique, Montréal, CANADA.
- Valsami-Jones, E.** (2001). Mineralogical controls on phosphorus recovery from wastewaters. *Mineralogical Magazine*, 65(5), 611-620.
- Van Rijn, J., Tal, Y., Schreier, H. J.** (2006). Denitrification in recirculating systems: Theory and applications. *Aquacultural Engineering*, 34(3), 364-376.
- Verhoeven JTA.** (1986). Nutrient dynamics in minerotrophic peat mires. *Aquatic Botany*, 25, 117-37.
- Verhoeven, J.T.A., Meuleman, A.F.M.** (1999). Wetlands for wastewater treatment: Opportunities and limitations. *Ecological Engineering*, 12(1-2), 5-12.
- Vohla, C., Alas, R., Nurk, K., Baatz, S., Mander, U.** (2007). Phosphorus retention capacity in a horizontal subsurface flow constructed wetland. *Science of the Total Environment*, 380, 66-74.
- Vohla, C., Kõiv, M., Bavor, H.J., Chazarenc, F., Mander, Ü.** (2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. *Ecological Engineering*, 37(1), 70-89.
- Vymazal, J.** (1995). Algae and nutrient cycling in wetlands. In *CRC Press/Lewis Publishers: Boca Raton, Florida., UNITED STATES*.
- Vymazal, J.** (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, 380(1-3), 48-65.
- Wallace, S.D., Parkin, G.F., Cross, C.S.** (2001). Cold climate wetlands: Design and performance. *Water Science and Technology*, 44(11/12), 259-266.
- Weaver, R. W., Stecher, M. C., Mcinnes, K. J.** (2003). Water flow patterns in subsurface flow constructed wetlands designed for on-site domestic wastewater treatment. *Environmental Technology*, 24, 77-86.
- Weber, D., Drizo, A., Twohig, E., Bird, S.** (2007). Upgrading constructed wetlands phosphorus reduction from a dairy effluent using EAF slag filters. *Water Science and Technology*. 56 (3), 135-143.
- Welty, J.R., Wicks, C.E., Wilson, R.E.** (1983). Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer. In *John Wiley & Sons: New York*, 3<sup>rd</sup> edition.
- Werner, T. M., Kadlec, R. H.** (2000). Stochastic simulation of partially-mixed, event-driven treatment wetlands. *Ecological Engineering*, 14(3), 253-267.
- Werner, T. M., Kadlec, R. H.** (2000). Wetland residence time distribution modeling. *Ecological Engineering*, 15(1-2), 77-90.
- Wetzel, R.** (2001). Limnology (3<sup>rd</sup> Ed.). In Academic Press (Ed.), San Diego, UNITED STATES.

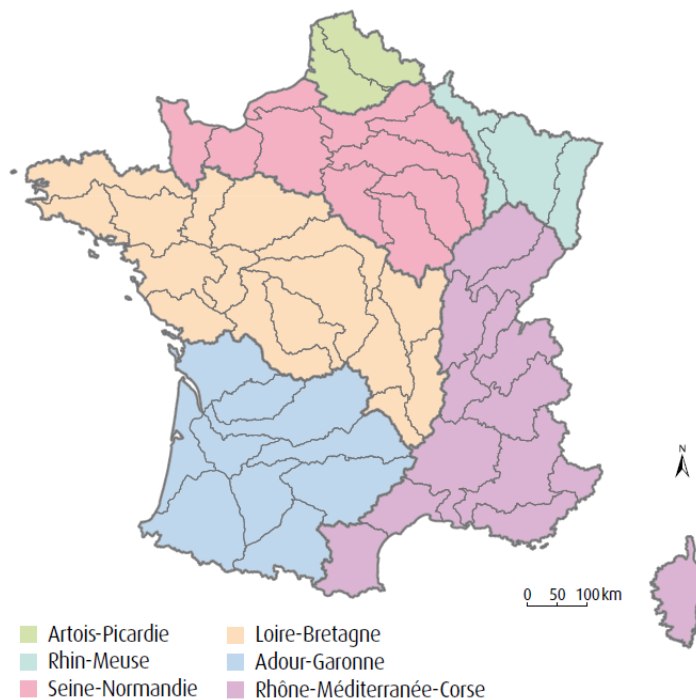
- White, J. W.** (1928). The agricultural value of specially prepared blast furnace slag. In *State College : Pennsylvania State College Agricultural Experiment Station (Ed.)*, Pennsylvania, UNITED STATES.
- White, K.D.** (1995). Enhancement of nitrogen removal in subsurface flow constructed wetlands employing a 2-stage configuration, an unsaturated zone, and recirculation. *Water Science and Technology*, 32(3), 59-67.
- Whitmer, S., Baker, L., Wass, R.** (2000). Loss of bromide in a wetland tracer experiment. *Journal of Environment Quality*, 29(6), 2043-2049.
- Wintenborn, J.L., Green, J.J.** (1998). Steelmaking slag: A safe and valuable product. In *National Slag Association (Ed.)*, (Report prepared by Collier, S.; Rill & Scott Ed.).
- Xue, Y., Hou, H., Zhu, S.** (2009). Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption onto basic oxygen furnace slag. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 973-980.
- Yamada, H., Kayama, M., Saito, K., Hara, M.** (1986). A fundamental research on phosphate removal by using slag. *Water Research*, 20(5), 547-557.





# ANNEXES

## Annexe 1: Carte des bassins versants en France métropolitaine (MEEDDM)



Source : agences de l'Eau - MEEDDM.



**Annexe 2 : Valeurs moyennes et gammes de variation pour les paramètres DBO<sub>5</sub>, DCO, MES, NTK, N-NH<sub>4</sub>, NGL et P<sub>TOT</sub> d'un effluent domestique brut (Mercoiret, 2010)**

|                    | DBO <sub>5</sub> | DCO    | MES     | NK    | N-NH <sub>4</sub> | NGL   | P <sub>t</sub> |      |
|--------------------|------------------|--------|---------|-------|-------------------|-------|----------------|------|
| Unités             | mg/l             | mg/l   | mg/l    | mg/l  | mg/l              | mg/l  | mg/l           |      |
| Moyenne            | 265.0            | 645.7  | 288.1   | 67.3  | 54.9              | 72.6  | 9.4            |      |
| Gamme de variation | Borne supérieure | 570.0  | 1 341.3 | 696.0 | 123.1             | 98.3  | 122.6          | 18.4 |
|                    | Borne inférieure | 39.0   | 122.0   | 53.0  | 14.1              | 12.0  | 20.2           | 2.0  |
| Nombre de valeurs  | 10 275           | 10 275 | 10 256  | 9 416 | 4 266             | 1 861 | 9 185          |      |

**Annexe 3 : Présentation de la fabrication des laitiers sidérurgiques en France****Laitier de haut-fourneau**

Le minerai de fer ( $\text{FeO} \approx 60 \%$ ), combiné à du coke comme combustible et à de la chaux comme fondant est alimenté dans un four de haut-fourneau. C'est un procédé continu où la matière brute descend au fur et à mesure que le fer est extrait du minerai, recouvert par une couche de laitier plus léger en surface. Ce laitier est une roche liquide ( $1500^\circ\text{C}$  environ) composée des parties non métalliques du minerai combinées à la chaux. Le fer fondu (sous forme de fonte) et le laitier, tous les deux en fusion, sont périodiquement sous tirés du haut-fourneau. Les usages de ce matériau concernent les granulats pour techniques routières et l'isolation des bâtiments grâce à sa résistance mécanique élevée et sa conductivité thermique faible.

**Laitier d'aciérie de conversion**

Lorsque la fonte en fusion sort du haut-fourneau, la prochaine étape est la conversion de la fonte en acier. La fonte, très riche en carbone, est trop fragile pour de nombreuses applications. Il est donc nécessaire de réduire ce taux de carbone pour produire de l'acier. La méthode la plus courante consiste à procéder à cette réduction au moyen d'oxygène. Une injection d'oxygène produit une réaction violente au cours de laquelle le carbone se combine à l'oxygène. Lorsque le taux de carbone souhaité est atteint dans le bain en fusion, divers agents chimiques sont introduits dans le convertisseur pour obtenir la nuance d'acier souhaitée. Lorsque l'opération de conversion est terminée, on soutire l'acier du convertisseur vers une cuve (dite "poche"). Le laitier, plus léger, et qui surnage au-dessus de l'acier, est vidé dans une fosse. Le laitier, en phase de solidification, est alors refroidi violemment par aspersion d'eau. On obtient ainsi une roche artificielle, qui peut être concassée et criblée. Ce matériau est destiné comme fertilisant ou en technique routière.

**Laitier de four à arc électrique**

La charge du four électrique est essentiellement constituée de ferrailles de récupération et d'éléments d'addition (chaux, charbon, ferro-silicium, etc...). Cette charge est fondue par le rayonnement des arcs électriques créés par trois électrodes de graphite. Pendant cette fusion, de l'oxygène, de la chaux et du charbon sont ajoutés dans le bain liquide pour favoriser la fusion et provoquer l'oxydation de certains éléments chimiques indésirables dans l'acier. Par la combinaison de la chaux, du silicium et d'autres composants issues des ferrailles enfournées, un laitier se constitue à la surface du bain d'acier liquide. Lorsque la fusion est

terminée (1600 °C environ), ce laitier est coulé soit en fosse soit en cuvier. Le laitier de four se présente sous la forme de blocs solides de couleur gris foncé et de faible basicité. Après concassage et criblage, le granulat obtenu présente une très bonne tenue au compactage, une bonne densité et une grande résistance à l'abrasion. Le laitier a déjà été utilisé avec succès en technique routière avec déjà de nombreuses réalisations prouvent leur efficacité.

#### **Annexe 4: Description des méthodes d'analyses des mécanismes réactionnels**

##### **Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La MEB est une technique de microscopie électronique qui consiste en un balayage de faisceau d'électrons à la surface d'un échantillon. Le rayonnement génère des électrons secondaires analysés par des détecteurs qui permettent la reconstruction d'une image en 3 dimensions de la surface.

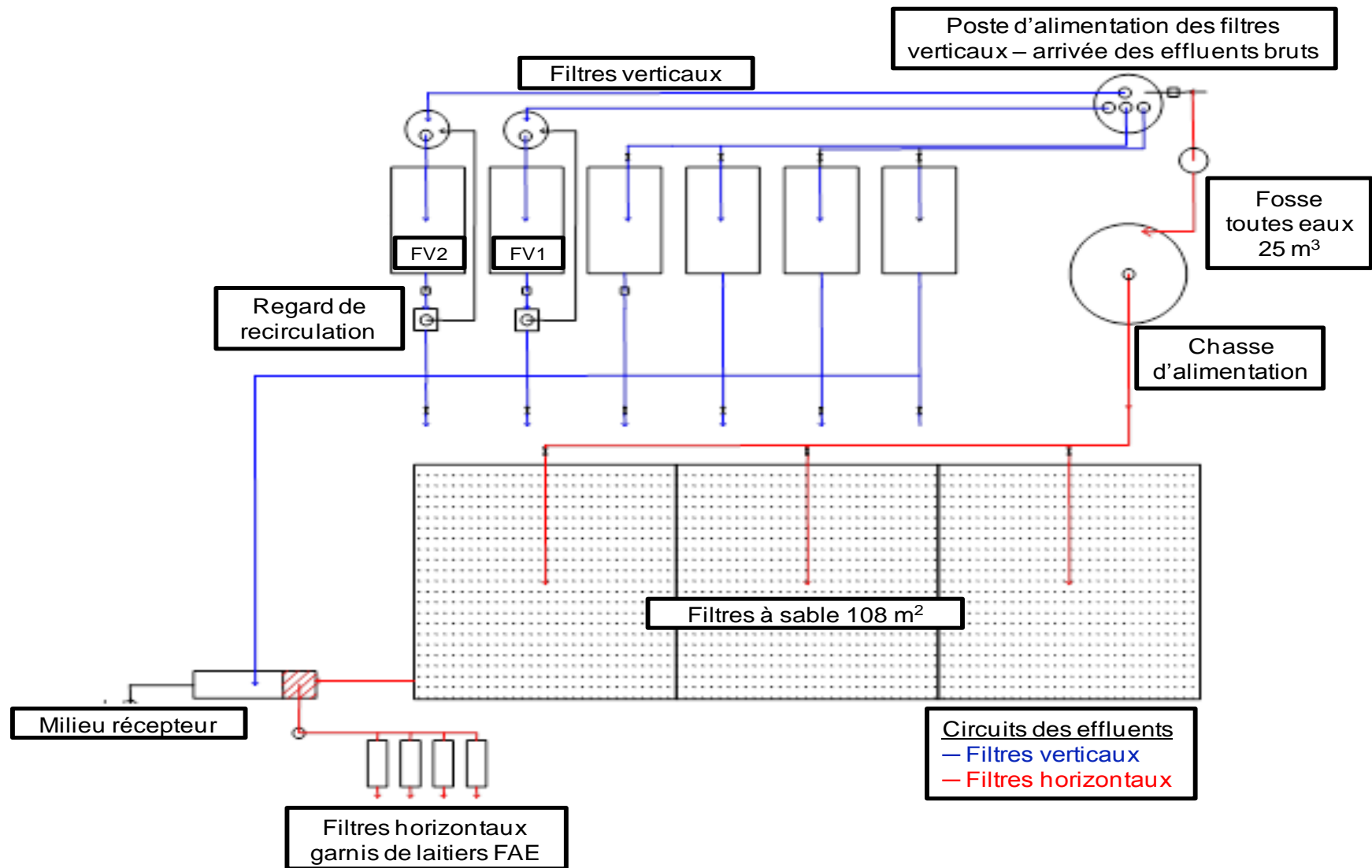
##### **Fluorescence X**

La Fluorescence X est une méthode d'analyse chimique qui consiste à bombarder un échantillon avec des rayons X. L'énergie réémise par l'échantillon, sous forme de rayons X, permet de déterminer sa composition élémentaire (en % massique).

**Annexe 5: Valeurs limites à ne pas dépasser en lixiviation, en percolation, en contenu total (Sétra, 2011)**

| Paramètre           | Niveau 1   | Niveau 2  |   |
|---------------------|--|---|---|
|                     |  | Scénario "sous-couche de chaussée ou d'accotement revêtus"                        | Scénario "remblais technique ou accotement recouverts"                            |
|                     | Quantité relarguée à L/S = 10 l/kg (essai de lixiviation NF EN 12457-2 ou NF EN 12457-4) | Quantité relarguée cumulée à L/S = 10 l/kg (essai de percolation NF CEN/TS 14405) | Quantité relarguée cumulée à L/S = 10 l/kg (essai de percolation NF CEN/TS 14405) |
|                     | Valeur (mg/kg matière sèche)   | Valeur (mg/kg matière sèche)  | Valeur (mg/kg matière sèche)  |
| As                  | 2  | 0,8   | 0,5   |
| Ba                  | 100  | 56  | 28  |
| Cd                  | 1  | 0,32  | 0,16  |
| Cr total            | 10   | 4   | 2   |
| Cu                  | 50   | 50  | 50  |
| Hg                  | 0,2  | 0,08  | 0,04  |
| Mo                  | 10   | 5,6   | 2,8   |
| Ni                  | 10   | 1,6   | 0,8   |
| Pb                  | 10   | 0,8   | 0,5   |
| Sb                  | 0,7  | 0,4   | 0,2   |
| Se                  | 0,5  | 0,5   | 0,4   |
| Zn                  | 50   | 50  | 50  |
| Fluorures           | 150  | 60  | 30  |
| Chlorures           | 15000  | 10000   | 5000  |
| Sulfates            | 20000  | 10000   | 5000  |
| Fractions solubles  | 60000  | 60000   | 60000   |
| COT                 | 60000  | 60000   | 60000   |
| BTEX                | 6  | 6   | 6   |
| PCB                 | 1  | 1   | 1   |
| HCT                 | 500  | 500   | 500   |
| HAP                 | 50   | 50  | 50  |
| Dioxines et furanes | 10 ng I-TEQ <sub>OMS,2005</sub> /kg matière sèche  | 10 ng I-TEQ <sub>OMS,2005</sub> /kg matière sèche                                 | 10 ng I-TEQ <sub>OMS,2005</sub> /kg matière sèche                                 |

Annexe 6: Plan général de la station de l'Encloître (pas à l'échelle)



**Annexe 7 : Qualité de l'eau potable du réseau nantais (DDASS Loire-Atlantique, 2008)**

| <b>Elément</b>   | <b>Unité</b>       | <b>minimum</b> | <b>moyenne</b> | <b>maximum</b> |
|------------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Nitrate</b>   |                    | 8              | 12             | 22             |
| <b>Fluor</b>     | mg.L <sup>-1</sup> |                | 0,014          |                |
| <b>Aluminium</b> |                    | 0,09           | 0,014          | 0,02           |
| <b>COT</b>       |                    | 1,2            | 1,9            | 4,3            |
| <b>Dureté</b>    | °F                 | 9              | 13             | 16             |

### Annexe 8 : Etude des performances épuratoires de la colonne C3

Les résultats obtenus avec la colonne C3 garnie de coquilles d'huîtres ont été largement inférieurs aux autres colonnes. En effet, une concentration et un rendement moyen en  $P_{RD}$  de  $15,6 \pm 3,3 \text{ mg } P_{RD} \cdot L^{-1}$  et  $32,1 \pm 10,2 \%$  ont été respectivement obtenus. Le calcium du  $CaCO_3$ , présent dans les coquilles d'huîtres, est à l'origine des faibles performances épuratoires. L'utilisation des laitiers FAE permet certainement une meilleure disponibilité du calcium pour la réaction de déphosphatation à travers l'hydrolyse de la chaux.

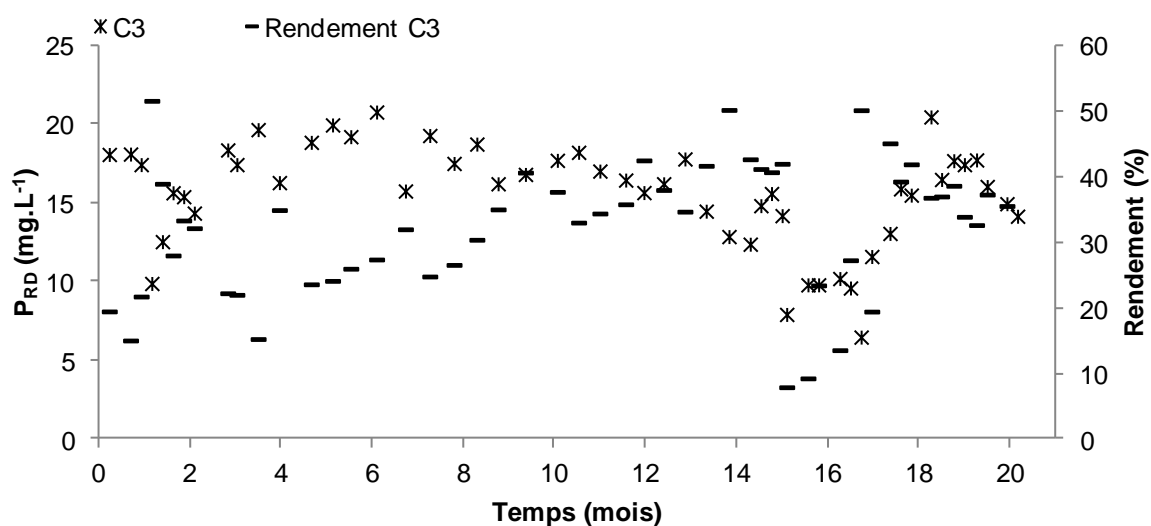
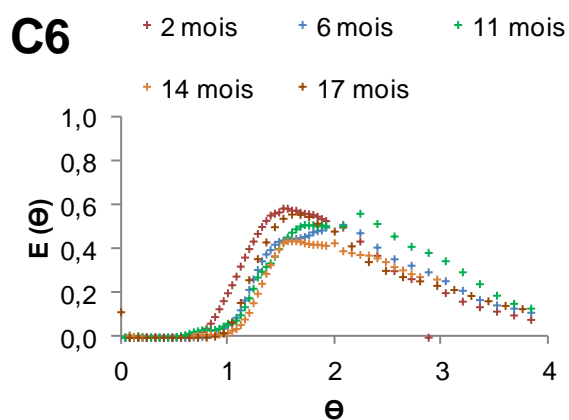
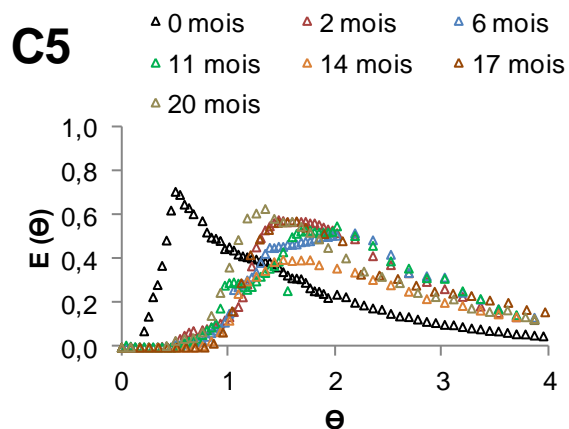
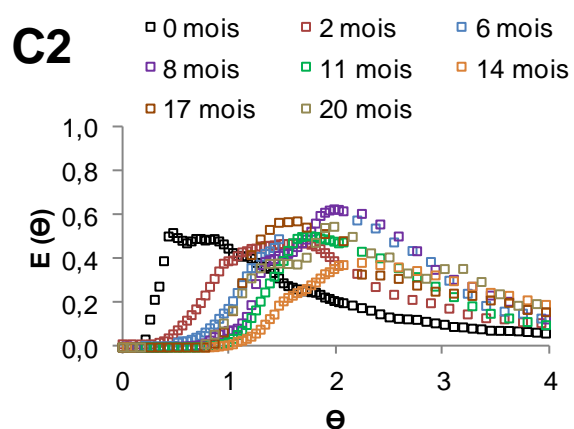
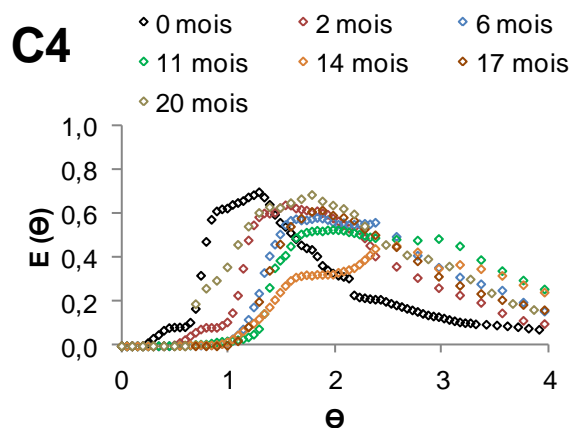
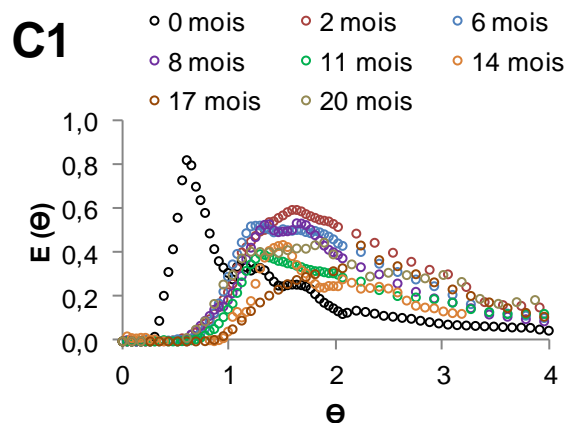


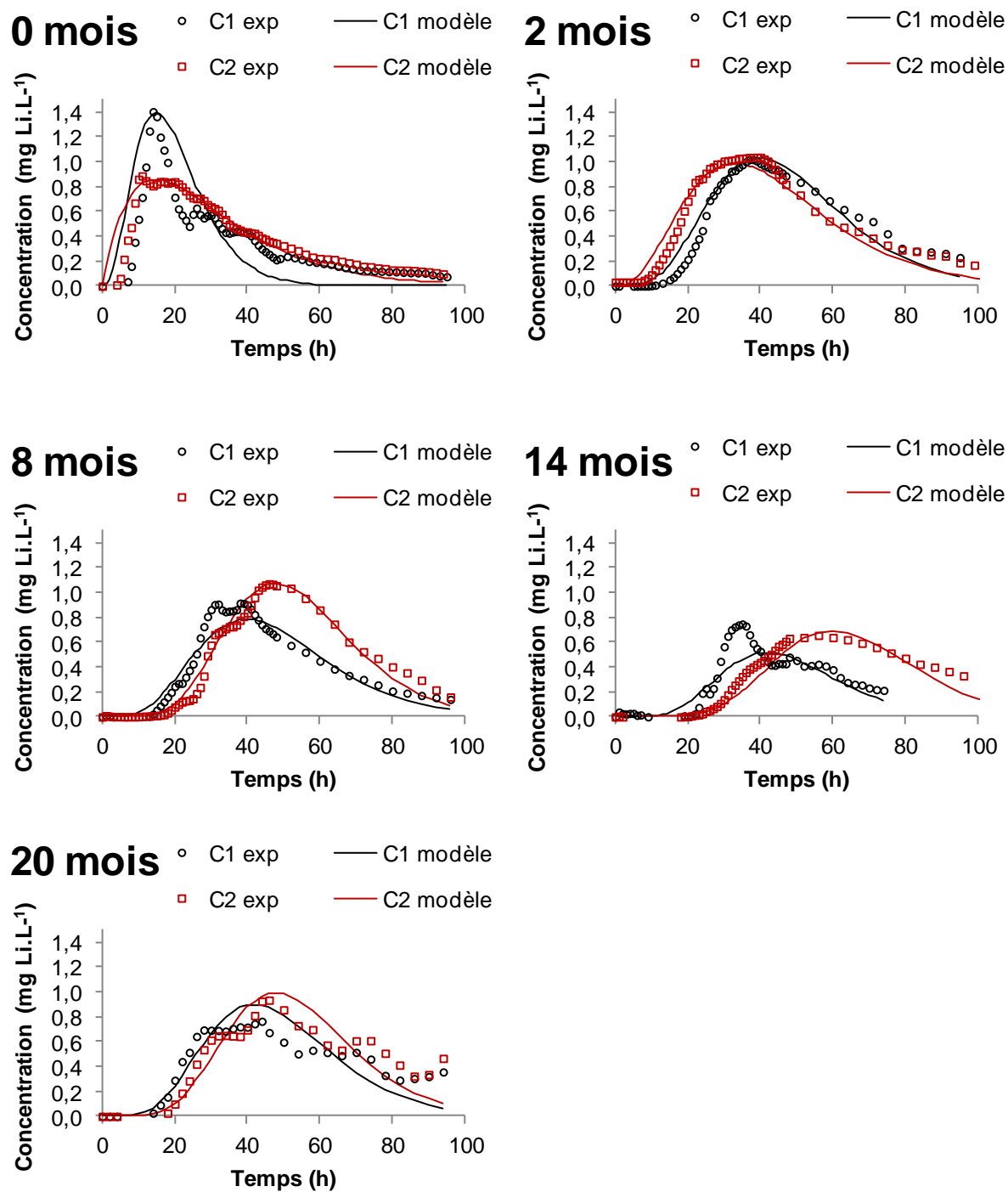
Figure 64: Concentration et rendement en phosphore réactif dissous de la colonne C3



Annexe 9 : Evolution des courbes de DTS des colonnes au cours du temps.



## Annexe 10: Modélisation des colonnes par le modèle RCPA au cours du temps des colonnes garnies de matériaux pur



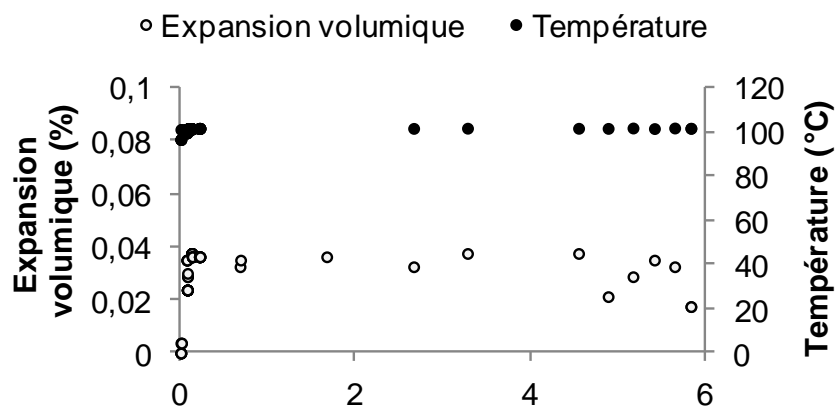
## Annexe 11 : Revalorisation du matériau saturé en phosphore en technique routière

*Stabilité mécanique*

Un coefficient de Los Angeles de 13 a été déterminé sur le laitier FAE brut et usagé.

Un coefficient similaire de Micro Deval de 6 a été obtenu avant et après utilisation dans le filtre réactif.

La température du flux de vapeur passant à travers le cylindre a été constante au cours de l'expérience ( $T = 100 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Le potentiel d'expansion volumique a été très rapide, de l'ordre de 2 h, pour atteindre son évolution maximale. Le taux d'expansion a été inférieur à 0,04 %.



*Essai de lixiviation*

Les concentrations mesurées sur le lixiviât du laitier FAE2 10-14 mm sont très inférieures aux seuils limites fixés par le guide SETRA (2011) et l'Arrêté du 28/10/2010 concernant les déchets inertes de Classe III.

| Element           | FAE2 (n = 3)<br>(mg.kg <sup>-1</sup> matière sèche<br>± écart-type) | Setra, 2011 | Seuil acceptation<br>déchets inertes<br>(Arrêté du<br>28/10/2010) |
|-------------------|---|-------------|---|
| As                | 0,0   | 2           | 0,5   |
| Ba                | 0,6 ± 0,2   | 100         | 20  |
| Cd                | 0,0   | 1           | 0,04  |
| Cr total          | 0,1 ± 0,07  | 10          | 0,5   |
| Cu                | 0,3 ± 0,07  | 50          | 2   |
| Hg                | 0,0   | 0,2         | 0,01  |
| Mo                | 0,1 ± 0,03  | 10          | 0,5   |
| Ni                | 0,0   | 10          | 0,4   |
| Pb                | 0,0   | 10          | 0,5   |
| Sb                | 0,0   | 0,7         | 0,06  |
| Se                | 0,0   | 0,5         | 0,1   |
| Zn                | 0,1   | 50          | 4   |
| Fluorures         | 2,0   | 150         | 10  |
| Chlorures         | 50,7  | 15000       | 800   |
| Sulfates          | 50,7  | 20000       | 1000  |
| COT               | 25,2  | 60000       | 500   |
| P-PO <sub>4</sub> | 0,1 ± 0,16 mg.L <sup>-1</sup>                                       |             |   |
| Ca                | 34,3 ± 3,45 mg.L <sup>-1</sup>                                      |             |   |



# Optimisation du traitement de l'azote et du phosphore des eaux usées domestiques adapté aux filtres plantés de roseaux

## Optimization of nitrogen and phosphorus removal in constructed wetland

### Résumé

Le rejet des nutriments (phosphates et nitrates) issues des eaux usées domestiques entraînent la dégradation des écosystèmes (74 % du territoire français concerné en 2006). Compte tenu de la situation, l'Etat français a promulgué la Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques le 30 décembre 2006 qui vise à atteindre le « bon état écologique des eaux et des milieux aquatiques » d'ici 2015. Cette notion bien que difficilement intégrable a généré des normes plus strictes pour les stations d'épuration en termes de rejet de nutriments vers le milieu récepteur (jusque 15 mg  $N_{TOT}.L^{-1}$  et 2 mg  $P_{TOT}.L^{-1}$ ). Depuis la fin des années 1990, la technologie des filtres plantés de roseaux (FPR) est de plus en plus employée (> 2500 unités en 2012) pour le traitement des eaux usées domestiques des petites collectivités inférieures à 2000 Equivalent-Habitants. Cependant, des limites de traitement existent sur les concentrations résiduelles en azote (rejet de 70-80 mg  $N_{TOT}.L^{-1}$ ) et en phosphore (rejet > 10 mg  $P_{TOT}.L^{-1}$ ), en vue de répondre à la réglementation future.

Ce travail a eu pour objectif de mettre en œuvre des améliorations telles que la recirculation sur un étage de traitement pour le traitement de l'azote d'une part et l'emploi de matériaux réactifs pour piéger le phosphore d'autre part.

La démarche scientifique expérimentale déployée a consisté à suivre des pilotes sur site réel et en laboratoire pendant 2 années. Le suivi des performances épuratoires et hydrauliques a été réalisé au cours du temps.

Pour l'azote, 2 FPR (2,5 m<sup>2</sup>) garnis de schiste expansé (Mayennite®) ont été alimentés en effluent brut. L'effet de la hauteur de saturation en eau dans la partie drainante ainsi que l'effet de la recirculation ont été étudiés. Les résultats obtenus ont montré : une couche saturée à 38 % (rapportée à la hauteur totale) et un ratio de recirculation de 100 % permettent une meilleure élimination de la matière particulaire-carbonée (Arrêté du 22 juin 2007) et de l'azote (< 20 mg  $N_{TK}.L^{-1}$ ; < 45 mg  $N_{TOT}.L^{-1}$ ).

Deux laitiers de four à arc électrique ont été sélectionnés pour le traitement du phosphore. Ceux-ci ont été mis en œuvre dans 5 colonnes (6 L) en laboratoire alimentées en effluent synthétique en phosphore puis secondaire et dans 4 filtres réactifs pilote (0,3 m<sup>2</sup>; 34 L) à flux horizontal sous surfacique alimentés en effluent secondaire. Il ressort de ces expériences: (i) des disparités existent entre les deux échelles en termes de performances (< 2 mg  $P.L^{-1}$  pendant 20 mois en colonne et variation saisonnière des performances en pilote) et mécanismes épuratoires (adsorption/précipitation P-Ca en colonne; P-Ca + P-Fe en pilote), (ii) l'augmentation de la température (> 15 °C) et/ou du temps de séjour (48 h et plus) améliore la cinétique d'élimination du phosphore à échelle pilote et (iii) l'implantation d'un filtre réactif garni de laitier de four à arc électrique est limité par le degré de traitement souhaité et la distance du futur chantier (coût du transport).

### Mots clés

Eau usée, azote, couche saturée, filtre planté de roseaux, laitier de four à arc électrique, phosphore, recirculation

### Abstract

Nutrient (phosphorus and nitrogen) discharges from wastewater lead to water quality degradation (74 % of the total French territory in 2006). According to the actual situation, the French government has adopted a Water Framework on December 30, 2006 to achieve a "good ecological status of water" in 2015. Therefore, more stringent standards on nutrients removal for raw wastewater treatment plants are expected (down to 15 mg  $TN.L^{-1}$  and 2 mg  $TP.L^{-1}$ ). However, standards actually remain under the responsibility of departmental authorities according to the water quality of the receiving environment.

Since 1990s, Vertical Flow Constructed Wetlands (VFCWs) have been more and more popular in treating raw domestic wastewater for small collectivities of less than 2000 person equivalent (> 2500 units in 2012). However, nitrogen and phosphorus removal are limited in VFCWs (70-80 mg  $TN.L^{-1}$ ; > 10 mg  $TP.L^{-1}$ ) according to the new legislation.

The aim of this work was on the one hand to implement a recirculation of treated effluent on a VFCW for better nitrogen removal and on the other to use reactive materials to improve phosphorus removal. The experimental scientific approach consisted in monitoring both laboratory and field pilot scale systems under process conditions during 2 years. Treatment and hydraulic performances were monitored over time.

Two VFCWs (2,5 m<sup>2</sup>) filled with expanded schist (Mayennite®) were fed with raw domestic wastewater. The effect of a saturated layer and of the recirculation of treated effluent were studied. Results showed that 38 % of a saturated layer and 100 % of recirculation enabled to improve nitrogen treatment performances (< 20 mg  $TKN.L^{-1}$ ; < 45 mg  $TN.L^{-1}$ ) and to meet the French standard D4.

Electric arc furnace slags were selected as reactive materials to improve phosphorus treatment performance of the VFCWs in laboratory and field pilot scale systems. Five laboratory-scale column experiments (6 L) were fed with a phosphorus synthetic effluent then with a secondary effluent. Four horizontal subsurface flow active filters (0,3 m<sup>2</sup>; 34 L) were fed with a secondary effluent. The main results showed: (i) differences exist between laboratory and pilot scale regarding treatment performance (< 2 mg  $P.L^{-1}$  during 20 months in the laboratory; seasonal variations at pilot scale) and removal mechanisms (adsorption/precipitation Ca-P in laboratory; Ca-P + Fe-P at pilot scale), (ii) an increase of temperature (> 15 °C) and/or hydraulic retention time (more than 2 days) improved the kinetics of phosphorus removal at pilot scale, (iii) the active filter implementing is limited by the discharge standard required (> 3 mg  $P_{TOT}.L^{-1}$ ) and the distance to the steel factory (transport costs).

### Key Words

Constructed wetland, electric arc furnace slag, nitrogen, phosphorus, recirculation, saturated layer, wastewater